

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ
ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Προσδιορισμός νιτρικών ιόντων σε εδάφη του νομού
Καρδίτσας**

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΜΕΡΜΗΓΚΑΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΜΗΤΣΙΟΣ Ι.Κ.
Επιβλέπων

ΓΟΥΛΑΣ Χ.Κ.
Μέλος

ΤΣΙΡΟΠΟΥΛΟΣ Ν.Γ.
Μέλος

ΒΟΛΟΣ 2002



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 92/1
Ημερ. Εισ.: 09-09-2003
Δωρεά: _____
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΦΠΑΠ
2002
ΜΕΡ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000070240

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ
ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Προσδιορισμός νιτρικών ιόντων σε εδάφη του νομού
Καρδίτσας**

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΜΕΡΜΗΓΚΑΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

**ΜΗΤΣΙΟΣ Ι.Κ.
Επιβλέπων**

**ΓΟΥΛΑΣ Χ.Κ.
Μέλος**

**ΤΣΙΡΟΠΟΥΛΟΣ Ν.Γ.
Μέλος**

ΒΟΛΟΣ 2002

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Κατ'αρχήν, αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Ιωάννη Κ. Μήτσιο για το ερέθισμα της απασχόλησης μου με την Εδαφολογία. Επίσης τον ευχαριστώ για τη συμβουλή του στην ολοκλήρωση της εργασίας αυτής που εκδηλώθηκε με τη συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια διεξαγωγής και συγγραφής της πτυχιακής μου διατριβής. Επίσης θερμές ευχαριστίες εκφράζονται στα μέλη της εξεταστικής επιτροπής Καθηγητή κ. Χρήστο Κ. Γούλα και Επίκουρο Καθηγητή κ. Νίκο Γ. Τσιρόπουλο για τις πολύτιμες υποδείξεις-διορθώσεις στην επιτυχή ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Χημικό-υποψήφιο Διδάκτορα κα. Ευαγγελία Γκόλια και την Γεωπόνο-Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια κα. Ζαχαρούλα Ρίζου για την ουσιαστική βοήθεια τους στο να ολοκληρώσω την εργασία αυτή. Επίσης ευχαριστώ και τον προπτυχιακό φοιτητή Δημήτρη Δημάκα για την πολύτιμη βοήθεια του.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας οφείλω στους γονείς μου, στον αδελφό μου Κώστα και σε όλους τους φίλους μου για την υπομονή, κατανόηση και ηθική συμπαράσταση τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	3
1. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ.....	4
1.1 Ο κύκλος του αζώτου	4
1.2 Η δυναμική του αζώτου στο έδαφος	5
1.3 Συμπεριφορά και δέσμευση των αμμωνιακών ιόντων στο έδαφος.....	8
1.4 Απώλειες αζώτου	10
1.5 Εισροές και εκροές αζώτου στο έδαφος – Οι δυσμενείς επιπτώσεις του αζώτου στο περιβάλλον.....	12
1.6 Ποιότητα νερού, νιτρορύπανση υδατικών οικοσυστημάτων.....	16
1.7 Έκπλυση των νιτρικών και απώλειες αζώτου.....	19
1.8 Έκπλυση νιτρικών – Τύπος καλλιέργειας.....	20
1.9 Συμπεριφορά του αζώτου σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες του εδάφους , η πρακτική σημασία των μεταβολών του δυναμικού οξειδοαναγωγής στα εδάφη αυτά.....	22
1.10 Εκτίμηση της διαθεσιμότητας του αζώτου του εδάφους.....	25
2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ.....	28
2.1 Προσδιορισμός του ολικού αζώτου στο έδαφος με τη μέθοδο Kjeldahl	28
2.2 Προσδιορισμός των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων του εδάφους με τη μέθοδο καδμίου.....	29
2.3 Προσδιορισμός των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων με ιοντική χρωματογραφία.....	29
3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	33
3.1 Προέλευση εδαφικών δειγμάτων.....	33
3.2 Προσδιορισμός εδαφικής υγρασίας.....	33
3.3 Προσδιορισμός της μηχανικής σύστασης του εδάφους.....	33
3.4 Δημιουργία εδαφικού πολτού.....	35
3.5 Μέτρηση pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας.....	36
3.6 Το διήθημα του εδαφικού εκχυλίσματος.....	36
3.7 Περιγραφή του οργάνου της ιοντικής χρωματογραφίας του εργαστηρίου Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.....	36
3.8 Προσδιορισμός των νιτρικών ιόντων με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας.....	37
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	43
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	57
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	60
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	63

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Γεωργία και το περιβάλλον συνδέονται στενά μεταξύ τους. Το φυσικό περιβάλλον είναι ο χώρος που αναπτύχθηκε η Γεωργία. Η ραγδαία ανάπτυξη της Γεωργίας τα τελευταία χρόνια χαρακτηρίζεται από μεγάλες αλλαγές στο φυσικό περιβάλλον.

Είναι γεγονός ότι ο άνθρωπος στην προσπάθεια του να αυξήσει την παραγωγή των γεωργικών προϊόντων χρησιμοποιεί νέες και παραγωγικές ποικιλίες φυτών, νέα και πολλά λιπάσματα υψηλής τεχνολογίας, καθώς επίσης φυτοφάρμακα για την καταπολέμηση των εχθρών και ασθενειών των φυτών. Με όλα τα παραπάνω ο γεωργός επιτυγχάνει μεγάλες αποδόσεις κατά μονάδα καλλιεργούμενης επιφάνειας, συγχρόνως όμως οι υπερβολικές δόσεις λιπασμάτων και ιδιαίτερα των αζωτούχων λιπασμάτων προκαλούν υποβάθμιση της ποιότητας του περιβάλλοντος, ρύπανση εδαφών, λιμνών, επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Συγκεκριμένα οι μεγάλες ποσότητες των προστιθέμενων αζωτούχων λιπασμάτων στα Ελληνικά εδάφη και η μικρή αξιοποίηση του προστιθέμενου αζώτου από τις καλλιέργειες οδηγούν σε απώλειες μεγάλων ποσοτήτων αζώτου με έκπλυση κυρίως με τη νιτρική μορφή και εξάτμιση της αμμωνίας και τη διαφυγή του αζώτου στον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι ποσότητες των νιτρικών ιόντων που εκπλύονται με τα ύδατα εξαρτάται από τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο έδαφος.

Επομένως από αγρονομικής και περιβαλλοντικής άποψης το πρόβλημα εντοπίζεται στη μικρή αξιοποίηση του αζώτου από καλλιεργούμενα φυτά.

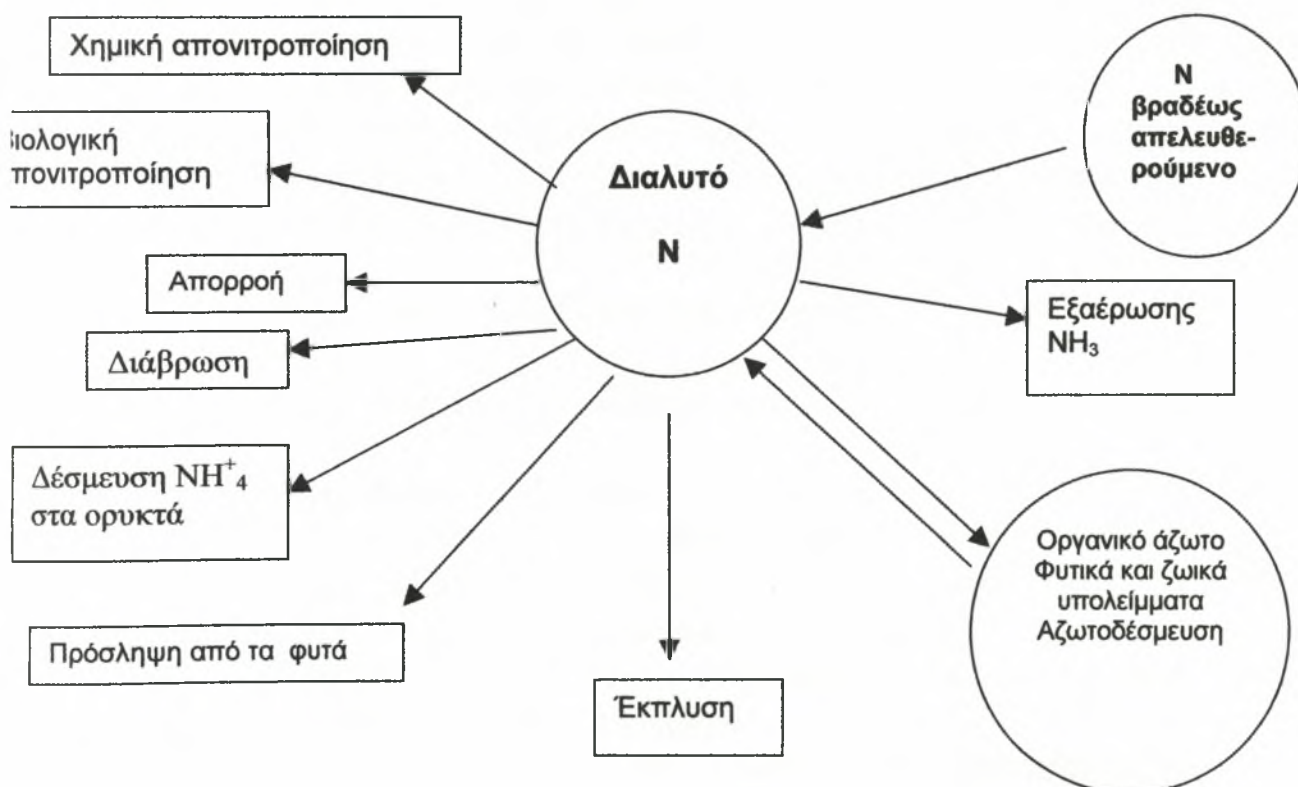
Ο σκοπός αυτής της πτυχιακής διατριβής ήταν ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων σε γεωργικά εδάφη του νομού Καρδίτσας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

1. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

1.1 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

Το άζωτο είναι το τέταρτο πιο συχνά απαντόμενο στοιχείο μετά τον άνθρακα, το οξυγόνο και το υδρογόνο. Πολλά συστατικά των ζωντανών οργανισμών περιέχουν άζωτο όπως πρωτεΐνες, αμινοξέα, νουκλείκα οξέα, πουρίνες, πυριμιδίνες, πορφυρίνες, αλκαλοειδή και βιταμίνες. Τα άτομα του αζώτου, αυτών των ενώσεων προκύπτουν από τον κύκλο του αζώτου (όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα) οποίος έχει ως βάση τα αποθέματα της ατμόσφαιρας (79%).



Σχήμα 1. Οι μετατροπές που υφίστανται στο έδαφος τα αζωτούχα λιπάσματα μετά την εφαρμογή τους, ιδιαίτερα μετά από κορεσμό του εδάφους.

Το άζωτο αφαιρείται από την ατμόσφαιρα με τη διαδικασία της αζωτοδέσμευσης και επιστρέφει στην ατμόσφαιρα με την απονιτροποίηση. Κάθε χρόνο αρκετοί τόνοι αζώτου αφαιρούνται από το έδαφος με τη συγκομιδή και την έκπλυση των εδαφών. Επίσης αρκετοί τόνοι αζώτου προστίθενται στο έδαφος είτε με τη μορφή λιπασμάτων, είτε με τη βροχόπτωση με την ενυδάτωση των οξειδίων του αζώτου που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από τις ηλεκτρικές εκκενώσεις. Το πιο σημαντικό τμήμα επιστρέφει με τη βιολογική δέσμευση του αζώτου. Διάφορες ανόργανες και παρά πολλές οργανικές ενώσεις αζώτου μπορεί να θεωρηθούν ως συστατικά του κύκλου του αζώτου π.χ. N_2 , NH_3 , NO_2^- και NH_4OH . Το άζωτο μπορεί να βρίσκεται στη φύση είτε σε οξειδωμένη μορφή (NO_3^-) ή σε μορφή αζώτου σε κατάσταση αναγωγής.

Στη φύση η αζωτοδέσμευση γίνεται από μερικά γένη βακτηρίων (συμπεριλαμβάνονται και τα κυανοπράσινα φύκη). Τα ανώτερα φυτά δεν έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν το ατμοσφαιρικό άζωτο, αν και μερικά συμμετέχουν έμμεσα με τη συμβίωση με τα βακτήρια. Η πιο γνωστή συμβίωση είναι αυτή των ψυχανθών με τα βακτήρια του γένους *Rhizobium*. Μερικά βακτήρια ζουν ελεύθερα στο νερό ή στο έδαφος, αλλά είναι φωτοσυνθετικά, ενώ άλλα ζουν σε αναερόβιες συνθήκες. Όλοι οι παραπάνω οργανισμοί δίνουν σαν αρχικό προϊόν αμμωνία και έχουν ως κοινό ένζυμο τη νιτρογενάση. Η αζωτοδέσμευση μπορεί να είναι μη βιολογική με τη βοήθεια μικροοργανισμών.

1.2 Η δυναμική του αζώτου στο έδαφος

Ανοργανοποίηση του οργανικού αζώτου

Η οργανική ουσία του εδάφους αποτελείται από :

- Οργανικές ενώσεις που εύκολα διασπώνται
- Το χούμο που ενώνει το τμήμα της οργανικής ουσίας που είναι ανθεκτικό σε περαιτέρω ταχεία αποσύνθεση

Αν η σχέση $C/N > 30$ στην οργανική ουσία, τότε παρατηρείται ακινητοποίηση του εδαφικού αζώτου.

Αν $C/N = 20-30$, τότε το άζωτο ούτε ακινητοποιείται ούτε απελευθερώνεται.

Αν $C/N < 20$, τότε το άζωτο απελευθερώνεται με διάσπαση της οργανικής ουσίας.

Η ανοργανοποίηση των αζωτούχων ενώσεων γίνεται σε τρία στάδια ήτοι:

- Αμινοποίηση
- Αμμωνιοποίηση
- Νιτροποίηση

α)Αμινοποίηση. Κατά την αμινοποίηση οι πρωτεΐνες υδρολύονται και απελευθερώνονται αμίνες και αμινοξέα:



Κατά την αμινοποίηση η υδρόλυση των πρωτεϊνών γίνεται με τη βοήθεια των ετερότροφων οργανισμών.

β)Αμμωνιοποίηση. Στην αμμωνιοποίηση ο σχηματισμός NH_3 από το αμινικό άζωτο, με ετερότροφους οργανισμούς είναι ως εξής :



Στη συνέχεια η αμμωνιακή μορφή του αζώτου νιτροποιείται και μετατρέπεται σε NO_3^- και NO_2^- , τα οποία απορροφούνται από τα φυτά ή δεσμεύονται από τα ορυκτά της αργίλου.

γ)Νιτροποίηση. Παρά το γεγονός ότι το αμμωνιακό ιόν είναι η μορφή του αζώτου που προστίθεται στο έδαφος, ελάχιστη από αυτή βρίσκεται στο έδαφος. Η αμμωνιακή μορφή γρήγορα οξειδώνεται σε νιτρική μορφή.

Η μορφή αυτή του αζώτου αντιπροσωπεύει την κύρια πηγή αζώτου για τους μη αζωτοδεσμευτικούς οργανισμούς. Η οξείδωση της NH_3 γίνεται με δυο ομάδες βακτηρίων που καλούνται νιτροποιητικά. Η πρώτη ομάδα, η *Nitrosomonas* μετατρέπει την NH_3 σε NO_2^- με τη βοήθεια του O_2 .



Η δεύτερη ομάδα, *Nitrobacter*, οξειδώνει τα νιτρώδη ιόντα σε νιτρικά,



Οι αντιδράσεις αυτές είναι εξώθερμες. Οι μικροοργανισμοί αυτοί είναι αυτότροφοι δηλαδή συνθέτουν όλες τις ενώσεις του άνθρακα (λίπη, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες) από CO_2 . Η μετατροπή του CO_2 σε υδατάνθρακες απαιτεί ενέργεια, που στην περίπτωση των *Nitrosomonas* και *Nitrobacter*, προκύπτει από την οξείδωση της NH_3 και των NO_2^- . Επειδή οι μικροοργανισμοί αυτοί αποκτούν την ενέργεια τους με την οξείδωση απλών οργανικών ενώσεων, για το λόγο αυτό καλούνται χημιαυτότροφοι οργανισμοί.

Η νιτροποίηση απαιτεί μοριακό O_2 (καλά αεριζόμενα εδάφη). Επίσης κατά τη νιτροποίηση απελευθερώνεται H^+ με αποτέλεσμα να οξινίζει το έδαφος (εφαρμογή αμμωνιακού αζώτου).

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την νιτροποίηση είναι οι εξής :

- **Υγρασία εδάφους.** Η νιτροποίηση μειώνεται σε συνθήκες υπερβολικής υγρασίας. Επίσης οι χαμηλές υγρασίες μειώνουν την νιτροποίηση.
- **Θερμοκρασία εδάφους.** Σε θερμοκρασία περίπου $9-10^\circ\text{C}$ παρατηρείται πλήρης νιτροποίηση εντός εννιά εβδομάδων. Η νιτροποίηση αναστέλλεται σε θερμοκρασία 45°C .
- **pH.** Νιτροποίηση παρατηρείται σε $\text{pH} = 5,5-10$, με άριστο $\text{pH}=8,5$.
- **Ύπαρξη NH_4^+** στο έδαφος καθώς και νιτροποιητικών βακτηρίων.
- **Επαρκής εφοδιασμός του εδάφους σε Ca, P, Fe, Mn και Cu.**

Στα περισσότερα γεωργικά εδάφη ο εφοδιασμός του ανόργανου αζώτου εξαρτάται από την ταχύτητα ανοργανοποίησης, εκτός από την περίπτωση που έχουμε συμβιωτική ή μη συμβιωτική αζωτοδέσμευση. Στα περισσότερα εδάφη το ανόργανο άζωτο σχηματίζεται συνεχώς από το οργανικό άζωτο με ανοργανοποίηση. Στη συνέχεια ποσότητα από το ανόργανο άζωτο δεσμεύεται και μετατρέπεται σε οργανικό από τους μικροοργανισμούς. Η ανοργανοποίηση του αζώτου συμβαίνει μόνο όταν το βιολογικό περιβάλλον είναι ευνοϊκό.

Η νιτροποίηση αναστέλλεται σε θερμοκρασία 45°C ενώ η αμμωνιοποίηση έχει ταχύτερους ρυθμούς σε θερμοκρασία $50-70^\circ\text{C}$. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η νιτροποίηση καθυστερεί περισσότερο από ότι η αμμωνιοποίηση. Σε κορεσμένα εδάφη με νερό (αναερόβιες συνθήκες) η νιτροποίηση παρεμποδίζεται σημαντικά, η αμμωνιοποίηση όμως επηρεάζεται λιγότερο. Η νιτροποίηση συμβαίνει μόνο όταν το pH κυμαίνεται από 5,5 μέχρι 10 με άριστο $\text{pH}=8,5$, αντίθετα η αμμωνιοποίηση επηρεάζεται λιγότερο.

Στα καλλιεργούμενα εδάφη της εύκρατης ζώνης δεν παρατηρείται αμμωνιοποίηση και νιτροποίηση κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών, ενώ και οι δυο διεργασίες προχωρούν πολύ γρήγορα το

καλοκαίρι, με συνέπεια τα υψηλά επίπεδα NO_3^- . Η νιτροποίηση μπορεί να γίνεται για βραχεία περίοδο την άνοιξη και το φθινόπωρο. Δεν έχουμε νιτροποίηση σε πολύ όξινα εδάφη, αντίθετα σε τροπικά εδάφη η νιτροποίηση προχωρεί με γρήγορους ρυθμούς σε όλη τη διάρκεια του έτους.

Επίσης η νιτροποίηση επηρεάζεται από ορισμένη βλάστηση, η οποία αναστέλλει τη λειτουργία της νιτροποίησης. Ακόμα όταν τα φυτά έχουν χαμηλή συγκέντρωση σε ταννίνες, καθώς και τα φαινολικά οξέα και φαινολικά γλυκοσίδια που παράγονται από τα φυτά, αναστέλλουν την νιτροποίηση.

1.3 Συμπεριφορά και δέσμευση των αμμωνιακών ιόντων στο έδαφος.

Κάθε χρόνο για τη λίπανση των καλλιεργειών χρησιμοποιούμε σημαντικές ποσότητες αζώτου σε αμμωνιακή μορφή ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$). Παράλληλα δε η ίδια αυτή μορφή αζώτου απελευθερώνεται από την οργανική ουσία του εδάφους και συμβάλλει στη θρέψη των φυτών. Το αμμωνιακό άζωτο, ως ανταλλάξιμο μονοσθενές κατιόν, συμμετέχει στα φαινόμενα ανταλλαγής και συγκράτησης κατιόντων στις αρνητικά φορτισμένες κρυσταλλικές αργίλους και τα οργανικά κολλοειδή του εδάφους.

Το ανταλλάξιμο NH_4^+ υπό ορισμένες συνθήκες υπόκεινται σε δέσμευση. Η δέσμευση σχετίζεται με την παρουσία στο έδαφος ορυκτών της αργίλου τύπου 2:1. Όσο μεγαλύτερο είναι το ηλεκτρικό φορτίο τόσο ισχυρότεροι δεσμοί αναπτύσσονται μεταξύ των κρυσταλλικών στοιβάδων.

Στους μοντμοριλλονίτες, που είναι ορυκτά με διαστοιβαδικούς δεσμούς, τα μόρια του νερού και τα ανταλλάξιμα κατιόντα κυκλοφορούν ελεύθερα μεταξύ των στοιβάδων και προκαλούν διόγκωση των κρυστάλλων. Αντίθετα σε ορυκτό με πολύ ισχυρούς διαστοιβαδικούς δεσμούς, δεν είναι δυνατή η διεύρυνση του νερού και δεν διογκώνονται, ενώ τα διαστοιβαδικά κατιόντα δεν είναι ανταλλάξιμα.

Μια ενδιάμεση κατηγορία από απόψεως ισχύος διαστοιβαδικών δεσμών αποτελούν οι βερμικουλίτες. Στους βερμικουλίτες το NH_4^+ όταν εισέλθει στο διάστημα μεταξύ των εσωτερικών διαστοιβαδικών επιφανειών καθίσταται μη ανταλλάξιμο δηλαδή δεσμευμένο. Αντίθετα όμως κατιόντα όπως το Ca^{2+} , το Mg^{2+} και το Na^{2+} δε δεσμεύονται από τους βερμικουλίτες.

Οι ιλλίτες που είναι και αυτοί κρυσταλλικά ορυκτά τύπου 2:1 με μεγάλο βαθμό αποσάθρωσης παρουσιάζουν μικρή δεσμευτική ικανότητα. Αντίθετα αργιλικά ορυκτά τύπου 1:1 θεωρούνται γενικώς ως ορυκτά που δε δεσμεύουν τα αμμωνιακά ιόντα. Η δυναμική ισορροπία μεταξύ των διαφόρων μορφών NH_4^+ , θεωρείται ότι ακολουθεί το σχήμα:



Το ενδιάμεσο αμμωνιακό ιόν μπορεί να θεωρηθεί ότι καταλαμβάνει διαστοιβαδικές θέσεις των αργίλων που του επιτρέπει να είναι σε κατάσταση μεταξύ ανταλλάξιμου και δεσμευμένου κατιόντος. Με την προσθήκη αμμωνιακού λιπάσματος το σύστημα μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση της δέσμευσης.

Όταν όμως το ανταλλάξιμο NH_4^+ λόγω απορρόφησης από τις ρίζες των φυτών ή λόγω νιτροποίησης εξαντλείται, το σύστημα μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση της απελευθέρωσης δεσμευμένου NH_4^+ . Η ποσότητα του δεσμευμένου NH_4^+ είναι ανάλογη της ποσότητας του προστιθέμενου NH_4^+ , αλλά το ποσοστό του δεσμευμένου NH_4^+ μειώνεται, όσο αυξάνει η ποσότητα του προστιθέμενου NH_4^+ .

Στα γεωργικά εδάφη όπου υπάρχει ταυτόχρονη παρουσία των ιόντων NH_4^+ και K^+ παρατηρείται ανταγωνισμός των δύο ιοντικών ειδών για την κατάληψη των αυτών θέσεων δέσμευσης του εδάφους. Η παρουσία του καλίου υποβιβάζει τη δεσμευτική ικανότητα του εδάφους για το NH_4^+ και αντιστρόφως. Από έρευνες προέκυψε ότι υπάρχει μια τάση αύξησης της δέσμευσης NH_4^+ , όσο αυξάνει ο βαθμός κορεσμού ή το pH, ενώ εδάφη με $\text{pH} < 5,5$ δείχνουν πολύ χαμηλή δεσμευτική ικανότητα.

Η επίδραση της δέσμευσης στη φυσική ανακύκλωση του ανόργανου αζώτου και στη βιολογική διαθεσιμότητα των αζωτούχων λιπασμάτων έχει άμεσες προεκτάσεις στην οικονομία του αζώτου του εδάφους. Οι δύο κύριες μικροβιακές διαδικασίες που είναι υπεύθυνες για την κατανάλωση και αποσάθρωση του αμμωνιακού αζώτου είναι η νιτροποίηση και η αφομοίωση του NH_4^+ από ετερότροφους μικροοργανισμούς.

Η δέσμευση και αποδέσμευση δημιουργούν ένα δυναμικό σύστημα αντίθετα κινούμενων αντιδράσεων το οποίο τείνει προς δυναμική ισορροπία. Δηλαδή η νιτροποίηση που καταναλίσκει ελεύθερο NH_4^+ ενεργοποιεί πράγματι την απελευθέρωση του δεσμευμένου αμμωνιακού αζώτου.

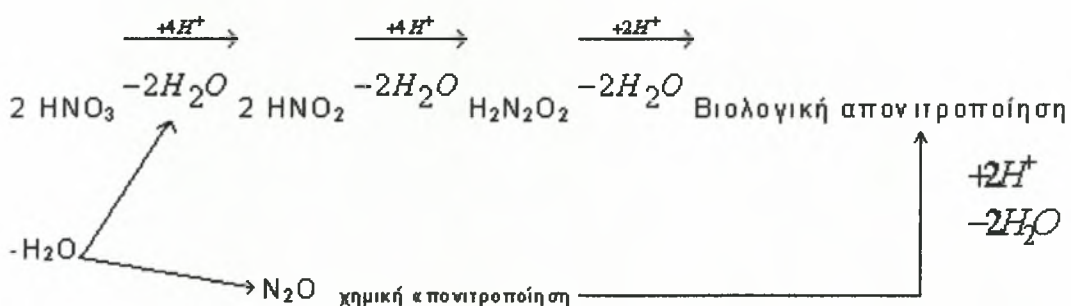
Στην ετεροτροφική μικροχλωρίδα του εδάφους οι απαιτήσεις αυτής σε αφομοιώσιμο άζωτο ελαττώνονται από τη διαθεσιμότητα ενέργειας, υπό μορφή οξειδώσιμων φυτικών υπολειμμάτων. Σε εδάφη που περιέχουν μεγάλες ποσότητες αποσυνθέσιμης οργανικής ουσίας, το ανταλλάξιμο κατιόν NH_4^+ διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, το δε σύστημα ενεργεί ευνοϊκά για την απελευθέρωση των δεσμευμένων ιόντων NH_4^+ από τα ορυκτά της αργίλου.

Η διαθεσιμότητα του δεσμευμένου αμμωνιακού αζώτου εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους και το βοτανικό είδος του φυτού που καλλιεργείται. Τα αμμωνιακά ιόντα σε εδάφη με υψηλή δεσμευτική ικανότητα υστερούν σε δεσμευτική ικανότητα των νιτρικών ιόντων από απόψεως διαθεσιμότητας. Τα αγρωστώδη φαίνεται ότι αξιοποιούν πιο αποτελεσματικά το δεσμευμένο NH_4^+ από άλλα είδη φυτών όπως τα ζαχαρότευτλα και τα γεώμηλα.

Σε συνθήκες αγρού η δέσμευση του NH_4^+ αποτελεί ένα μηχανισμό απόδοσης του αζώτου στις καλλιέργειες. Η παρουσία όμως μεγάλων ποσοτήτων νιτρικών δημιουργεί τις προϋποθέσεις για απώλειες αυτών εξαιτίας της έκπλυσης του θρεπτικού με αποτέλεσμα τη μειωμένη αποτελεσματικότητα των αζωτούχων λιπάνσεων.

1.4 Απώλειες αζώτου

Η απονιτροποίηση, η βιοχημική αναγωγή των νιτρικών κάτω από αναερόβιες συνθήκες, συμβάλλει στην απώλεια N_2 στην ατμόσφαιρα. Η απονιτροποίηση παρίσταται με την παρακάτω εξίσωση:



Σχήμα 2. Η απονιτροποίηση παρίσταται με την παραπάνω εξίσωση

Οι απώλειες αζώτου με απονιτροποίηση παρατηρούνται με την παρουσία μικροοργανισμών *Pseudomonas*, *Achromobacter* και *Micrococcus* σε pH=4,9-5,6 (απώλεια ως N_2O) ή pH= 7,3-7,9 (N_2). Το άζωτο επίσης μπορεί να εξαερωθεί με τη μορφή αμμωνίας.

Σε αναγωγικές συνθήκες τα NO_3^- ιόντα υφίστανται απονιτροποίηση ήτοι βιολογική απονιτροποίηση σε υψηλό pH και χημική απονιτροποίηση σε χαμηλό pH. Οι απώλειες του αζώτου με απονιτροποίηση είναι μεγαλύτερες με την παρουσία φυτών. Τα απονιτροποιητικά βακτήρια είναι 90 φορές περισσότερα στη ριζόσφαιρα των φυτών, απ' ό,τι στο περιβάλλον έδαφος.

- Απώλειες με τη μορφή αμμωνίας (NH_3). Παρατηρείται σε αλκαλικά εδάφη σύμφωνα με τη σχέση:



- Επίσης απώλεια NH_3 παρατηρείται ανεξάρτητα από την τιμή του pH του εδάφους, μετά από επιφανειακή χορήγηση ουρίας.
- Απώλεια με τη μορφή νιτρικού οξέος (HNO_3). Παρατηρείται σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα αργίλου και υδρογόνου (όξινα εδάφη).
- Πυρκαγιές. Οι πυρκαγιές επηρεάζουν τον κύκλο του αζώτου άμεσα, γιατί μεγάλες ποσότητες αζώτου χάνονται με την καύση της οργανικής ουσίας και έμμεσα εξαιτίας των φυσικοχημικών μεταβολών που υφίσταται το έδαφος από τις πυρκαγιές. Με την καύση της οργανικής ουσίας παράγονται μικρές ποσότητες NH_3 και μεγάλες ποσότητες αερίου N_2 ή οξειδίων του αζώτου, που επιστρέφουν στην ατμόσφαιρα. Μετά από πυρκαγιές επηρεάζεται και η ταχύτητα νιτροποίησης.

Έκπλυση νιτρικών στα εδάφη.

Τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) εκπλύονται εύκολα, γιατί τα περισσότερα εδάφη της εύκρατης ζώνης έχουν αρνητικό φορτίο στα κolloειδή τους και δε συγκρατούν τα NO_3^- ιόντα. Τα NO_3^- ιόντα μπορεί να μεταφερθούν στα κατώτερα στρώματα της εδαφικής κατανομής με το νερό της στράγγισης. Σε τροπικά εδάφη τα NO_3^- ιόντα προσροφούνται από τη στερεά φάση του εδάφους. Η προσρόφηση των NO_3^- ιόντων εξαρτάται από το pH και από τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων. Τα εδάφη αυτά περιέχουν άμορφα ανόργανα υλικά και κυρίως οξείδια του Al και του Si.

Αναστολές νιτροποίησης.

Σε πολλά εδάφη δε δεσμεύονται μεγάλες ποσότητες NH_4^+ ιόντων. Εξάλλου τα NO_3^- ιόντα είναι διαλυτά στο νερό και γρήγορα απονιτροποιούνται κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Έτσι σε βαριά εδάφη σημαντικές ποσότητες αερίου N_2 μπορούν να παραχθούν.

Σε πειράματα μελετήθηκαν αναστολές νιτροποίησης για την αύξηση της αποτελεσματικής δράσης του αζώτου σε διάφορες καλλιέργειες, σε συνθήκες όπου οι απώλειες με απονιτροποίηση ή έκπλυση είναι υψηλές. Η χρήση της νιτροπυρίνης [2-chloro-6(trichloromethyl)-pyridine] μαζί με θειική αμμωνία αύξησε το ποσό του ανταλλάξιμου αμμωνίου σε καλλιεργούμενα εδάφη μετά από 60 μέρες. Η νιτροποίηση αύξησε το ολικό ποσό του ανόργανου αζώτου και μείωσε τις καθαρές απώλειες του ανόργανου αζώτου σε 60 μέρες. Οι αναστολές της νιτροποίησης έχουν εφαρμογές και στη μελέτη της θρέψης των φυτών με NH_4^+ ιόντα, εξαιτίας της ταχείας μετατροπής των NH_4^+ ιόντων στο έδαφος σε NO_3^- ιόντα. Η χρήση των αναστολέων νιτροποίησης μπορεί να έχει μεγαλύτερη σημασία για μείωση της πρόσληψης NO_3^- ιόντων από τα φυτά όταν η συγκέντρωση αυτών στα φυτά είναι υψηλή.

1.5 Εισροές και εκροές αζώτου στο έδαφος – Οι δυσμενείς επιπτώσεις του αζώτου στο περιβάλλον .

Αναφέρεται ότι η βιολογική δέσμευση του αζώτου προσθέτει στο έδαφος ποσότητες αζώτου που ανέρχονται σε $90\text{-}140 \times 10^6$ t αζώτου το χρόνο, ενώ παράλληλα οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες προσθέτουν στο έδαφος και την ατμόσφαιρα 140×10^6 t αζώτου κάθε χρόνο (IFA, 1998). Στις δραστηριότητες αυτές εκτός από την καύση των γαιανθράκων, την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας συμπεριλαμβάνεται και η γεωργία με την παραγωγή ζωικής κόπρου των κτηνοτροφικών αποβλήτων και τη χρησιμοποίηση αυτής και τέλος με την παραγωγή και χρησιμοποίηση των ανόργανων αζωτούχων λιπασμάτων.

Η προσθήκη 200kg N ha^{-1} σε καλλιέργεια σιταριού συνεπάγεται απώλειες εξαιτίας της έκπλυσης $20 - 30 \text{ kg N ha}^{-1}$ ως και απώλειες εξαέρωσης αζώτου 30kg N ha^{-1} (Juergens and Gschwind, 1989). Στον πίνακα παρουσιάζεται το μέσο ετήσιο ισοζύγιο εδαφικού αζώτου σε καλλιέργεια καλαμποκιού κατά την περίοδο 1989-1993 . (Μήτσιος και συνεργάτες, 1996)

Πίνακας 1. Μέσο ετήσιο ισοζύγιο αζώτου σε έδαφος καλλιεργούμενο με καλαμπόκι 1989-1993 (Μήτσιοις και συνεργάτες 1996).

Εισροές	Kg N /στρ .					
Επεμβάσεις N	0	8	16	24	32	40
Ανοργανοποίηση N	27	27	27	27	27	27
Σύνολο:	27	35	43	51	59	67
Εκροές						
Απομάκρυνση N από τον καρπό	12.94	16.10	17.98	18.87	20.40	21.30
Έκπλυση	2.88	3.88	5.14	6.59	7.90	9.36
Εξαέρωση	1.26	1.70	2.25	2.89	3.47	4.12
Απονιτροποίηση	3.20	6.40	10.46	15.50	19.98	24.83
Υπολειμματικό N	6.72	6.88	7.17	7.16	7.18	7.39
Σύνολο:	27	35	43	51	59	67

Το παραπάνω ισοζύγιο εδαφικού αζώτου διατυπώθηκε με βάση τις επεμβάσεις σε άζωτο στο καλαμπόκι, τη νιτροποίηση του οργανικού αζώτου (εισροές) και τις εκροές όπως π.χ. απομάκρυνση αζώτου από τους καρπούς, έκπλυση αζώτου, εξαέρωση και απονιτροποίηση. Οι καρποί απομάκρυναν ποσότητες αζώτου που κυμαίνονται από 12,94 kg N στρ⁻¹ σε έδαφος που δε δέχτηκε άζωτο, μέχρι 21,30kg N στρ⁻¹ όταν το καλαμπόκι λιπάνθηκε με 40 kg N στρ⁻¹. Οι απώλειες N εξαιτίας της έκπλυσης ανέρχονται σε 2,88 kg N στρ⁻¹ μέχρι 9,4 kg N στρ⁻¹. Οι δε απώλειες εξαιτίας της εξαέρωσης της αμμωνίας κυμαίνονται μεταξύ 1,26 kg N στρ⁻¹ μέχρι 4,12 kg N στρ⁻¹. Η απονιτροποίηση κυμάνθηκε σε υψηλά επίπεδα 3,20-24,8 kg N στρ⁻¹ και εξαρτάται από τις ποσότητες του αζώτου που προστέθηκαν για τη λίπανση του καλαμποκιού.

Τα μεγάλα προβλήματα στο περιβάλλον τα δημιουργούν η πλεονασματικότητα του αζώτου στο αγροτικό οικοσύστημα, οι εκπομπές αμμωνίας και αερίων οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα, καθώς και οι απώλειες του N-NO₃ και διαφυγή των νιτρικών με έκπλυση στους υπεδάφιους υδροφόρους ορίζοντες και λοιπούς υδάτινους αποδέκτες (λίμνες, ποτάμια, πηγές, θάλασσες). Η πλεονασματικότητα του αζώτου στο έδαφος επηρεάζει αρνητικά τη βιοποικιλότητα (biodiversity) της χλωρίδας ως και την ποσότητα των αγροτικών προϊόντων.

Η εξαέρωση και ο εμπλουτισμός της ατμόσφαιρας με αμμωνία (NH_3) δημιουργεί τις παρακάτω αρνητικές επιπτώσεις :

- Οξίνιση του εδάφους κατά την επαναφορά και απόθεση της NH_3 με τις βροχοπτώσεις και νιτροποίηση του αμμωνιακού N στο έδαφος
- Δημιουργία όξινης βροχής με την αντίδραση της αμμωνίας στην ατμόσφαιρα με οξείδια του θείου και την παραγωγή θειικής αμμωνίας.
- Επιβάρυνση με $\text{NO}_3^- - \text{N}$ του εδαφικό νερού με αποτέλεσμα έμμεσα στη συμβολή στο φαινόμενο του ευτροφισμού.

Η οξεογόνος επίδραση της αέριας αμμωνίας στο έδαφος και το νερό θεωρείται ότι προκάλεσαν μεγάλες καταστροφές στα δάση της Κεντρικής Ευρώπης κατά τη δεκαετία 1980.

Οι ερευνητές Schlesinger and Hartley (1992) υποστηρίζουν ότι για το σύνολο της γήινης ατμόσφαιρας οι εκπομπές NH_3 ανέρχονται σε $62 \times 10^6 \text{ t}$ το χρόνο, εκ των οποίων, οι εκπομπές προερχόμενες από ανθρωπογενείς δράσεις ανέρχονται σε $43 \times 10^6 \text{ t}$. Υπολογίζονται ότι η απόθεση NH_3 ανέρχεται στο 40-60% των εισροών N από αζωτούχα λιπάσματα. Το Ευρωπαϊκό Κέντρο οικο-τοξικολογίας και τοξικολογίας χημικών ουσιών (ECETOC, 1998, 1994) υποστηρίζει ότι μόνο 13% εκπομπών NH_3 στη Δ.Ευρώπη οφείλεται στα αζωτούχα λιπάσματα (συμπεριλαμβάνονται και τα σύνθετα λιπάσματα, τα οποία περιέχουν NH_4^+ και $\text{NO}_3^- - \text{N}$) ενώ το 74% προέρχεται από την κτηνοτροφία. Στη ΒΔ Ευρώπη (Ολλανδία, Βέλγιο, Γερμανία) οι πυκνοί ζωικοί πληθυσμοί προκαλούν αυξημένη εκπομπή και απόθεση στα εδάφη NH_3 , NH_4^+ με αποτέλεσμα την ταχύτερη οξίνιση των εδαφών στη ζώνη αυτή.

Οι εκπομπές οξειδίων N στην ατμόσφαιρα είναι το αποτέλεσμα των δραστηριοτήτων των μικροοργανισμών του εδάφους. Τα εδάφη είτε σε φυσική κατάσταση, είτε καλλιεργούμενα είναι η κύρια πηγή του N_2O με συμμετοχή σε ποσοστό 65% στο σύνολο των εκπομπών (Prather et. al, 1995). Η συγκέντρωση του N_2O στην ατμόσφαιρα αυξάνει με βραδείς ρυθμούς, από 288 ppbv (μέρη ανά δισεκατομμύριο κατόγκο) το 1900, σε 290 ppbv το 1950 και στα 310 ppbv το 1993 (Bockman, 1994).

Οι συνολικές ετήσιες εκπομπές εκτιμώνται σε $14 \times 10^4 \text{ t N}_2\text{O}$ το χρόνο εκ των οποίων $9,5 \times 10^4 \text{ t N}_2\text{O}$ το χρόνο οφείλονται σε φυσικές πηγές, και το υπόλοιπο $4,5 \times 10^4 \text{ t N}_2\text{O}$ το χρόνο προέρχεται από πρόσφατες ανθρωπογενείς δράσεις. Οι εκπομπές αυτές προέρχονται από την καύση γαιανθράκων και βιομάζας από την εντατική

γεωργοκτηνοτροφική εκμετάλλευση ως και από την αλλαγή χρήσεων γης.

Οι Prather et. al. (1995), υποστηρίζουν ότι η αυξημένη ατμοσφαιρική συγκέντρωση του N_2O συμβάλλει στο «φαινόμενο θερμοκηπίου» καθώς και στην καταστροφή του όζοντος της στρατόσφαιρας. Η ατμοσφαιρική συγκέντρωση του N_2O είναι μικρή, η συμβολή του όμως στη θέρμανση της ατμόσφαιρας είναι σημαντική εξαιτίας της μεγάλης διάρκειας ζωής του στην ατμόσφαιρα (atmospheric life time) που φθάνει τα 150 χρόνια. Το NO είναι πολύ δραστικό αέριο με βραχεία διάρκεια ατμοσφαιρικής ζωής (ημέρες ή μερικές ώρες). Το NO είναι ένας από τους κύριους παράγοντες της όξινης βροχής επειδή το NO σχηματίζει νιτρικό οξύ στη ατμόσφαιρα.

Η χρήση των αζωτούχων λιπασμάτων ευνοεί τη δημιουργία υποστρώματος νιτροποίησης- απονιτροποίησης στα εδάφη και επομένως συμβάλλει άμεσα και έμμεσα στην παραγωγή και στην εκπομπή στην ατμόσφαιρα των οξειδίων του αζώτου. Οι ετήσιες εκπομπές N_2O από τα καλλιεργούμενα εδάφη ανέρχονται σε $3,5 \times 10^6$ t N το 1/3 δε της ποσότητας αυτής προέρχεται ευθέως από τα αζωτούχα λιπάσματα (Smith et. al, 1997). Οι ίδιοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι $0,5$ και $5,0 \times 10^6$ t N το χρόνο είναι εκπομπές NO που προέρχονται από τα αζωτούχα λιπάσματα.

Τα κτηνοτροφικά ζώα ελεύθερης βοσκής (μεγάλα μηρυκαστικά κυρίως) διαμέσου των οποίων το άζωτο της χλωρής νομής μεταφέρεται στα υγρά και στερεά απεκκρίματα των ζώων που παραμένουν στους λειμώνες αποτελούν τις κύριες εστίες εκπομπής του N_2O . Από τα περιορισμένα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι ποσοστό 0,1 μέχρι 0,7 του αζώτου των στερεών απεκκριμάτων και 0,1 μέχρι 3,8 % του αζώτου των υγρών εκλύεται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή N_2O . Η σημασία των μεγεθών αυτών είναι προφανής αν ληφθεί υπόψη ότι το 20 % της στερεής επιφάνειας της γης καλύπτεται με καλλιεργούμενους λειμώνες και επιπλέον ένα 30% με ορεινές δασολιβαδικές εκτάσεις. Με βάση τα δεδομένα αυτά υπολογίζεται ότι η συνολική συμμετοχή των ζώων βοσκής στο ισοζύγιο N_2O της υδρογείου ανέρχεται σε $1,55 \times 10^6$ t N_2O -N, ποσότητα η οποία υπερβαίνει τις εκπομπές τις προερχόμενες από τα ανόργανα λιπάσματα.

Οι τιμές εκπομπής κυμαίνονται σε μεγάλο εύρος εξαρτώμενες από τις εδαφικές, καλλιεργητικές και κλιματολογικές συνθήκες. Η διακυβερνητική επιτροπή για την αλλαγή του κλίματος (IPCC 1997) δέχεται ότι το 90 % των εκπομπών N_2O που οφείλονται στα αζωτούχα

λιπάσματα παρουσιάζουν εύρος $1,25 \pm 1\%$ και ότι 0,25 και 2,25 kg N-N₂O σε κάθε 100 kg προστιθέμενου αζώτου.

Τα ερευνητικά αποτελέσματα των ερευνητών Cole et. al., (1996) και Smith et. al., (1997) δείχνουν ότι το ποσοστό των εκπομπών του N₂O είναι δυνατόν να μειωθεί σημαντικά όταν τηρούνται κανόνες σωστής καλλιεργητικής πρακτικής και ορθής διαχείρισης των λιπασμάτων. Τα μέτρα αυτά είναι :

- Η αριστοποίηση των φυσικών συνθηκών του εδάφους κατά την εφαρμογή του λιπάσματος
- Η εποχή και η μέθοδος προσθήκης του λιπάσματος
- Η δόση του λιπάσματος που να μην υπερβαίνει τις ανάγκες της καλλιέργειας
- Η χρησιμοποίηση αναστολέων νιτροποίησης (nitrification inhibitors) ως και λιπασμάτων ελεγχόμενης απόδοσης (controlled release fertilizers).

1.6 Ποιότητα νερού, νιτρορύπανση υδατικών οικοσυστημάτων.

Μεγάλες συγκεντρώσεις NO₃⁻ στο πόσιμο νερό και στα υδατικά συστήματα, αποτελούν ρύπο, στο πόσιμο δε νερό εγκυμονεί κινδύνους στον άνθρωπο και τη δημόσια υγεία. Ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας (WHO) στα μέσα της 10ετίας 1980 συνέστησε την καθιέρωση ανωτάτου ορίου συγκέντρωσης νιτρικών τα 50mg NO₃⁻ L⁻¹ πόσιμου νερού. Η εντατικοποίηση της γεωργικής και κτηνοτροφικής παραγωγής συνέβαλε σημαντικά στη νιτρορύπανση των υδάτων. Με την οδηγία 80/778/ΕΟΚ η Ευρωπαϊκή Ένωση υποχρέωσε όλα τα κράτη μέλη της να ακολουθήσουν τα ποιοτικά κριτήρια του πόσιμου νερού και υιοθέτησε το όριο των νιτρικών 50 mg NO₃⁻ L⁻¹.

Η Ε.Ε. το Δεκέμβριό 1991 θέσπισε την Οδηγία Νιτρικών (Nitrates Directive) 91/696/ΕΕC η οποία αναφέρεται στην προστασία των νερών "από διάχυτες πηγές γεωργικής προέλευσης" με ανώτατο όριο νιτρικών τα 50mg NO₃⁻ L⁻¹. Με την οδηγία αυτή αναγνωρίζεται η αναγκαιότητα χρησιμοποίησης αζωτούχων λιπασμάτων και ζωικής κόπρου στη γεωργία, επισημαίνει όμως τους οικολογικούς κινδύνους τους οποίους προκαλεί η υπερβολική χρήση των υλικών αυτών. Μεταξύ των άλλων η οδηγία επισημαίνει ότι τα Κράτη-Μέλη οφείλουν να καθιερώσουν έναν Κώδικα "μέτρων ορθής Γεωργικής Πρακτικής" και να προβούν σε οριοθέτηση των ευπρόσβλητων με νιτροποίηση περιοχών εντός των οποίων θα ληφθούν ειδικά μέτρα προστασίας.

Η Ελλάδα με βάση την έκθεση που υπέβαλλε στην Ευρωπαϊκή Επιτροπή το Νοέμβριο 1996 ανέφερε ότι έχει προσδιορίσει τις εξής

τέσσερις (4) "δυνάμεις" ευπρόσβλητες ζώνες (Δυτική και Ανατολική Θεσσαλία, λεκάνη του Πηνειού ποταμού στην Ηλεία, αργολικό πεδίο και πεδιάδα της Κωπαΐδας). Σε έκθεσή της το 1998 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή προς το Συμβούλιο και το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο αναφέρει ότι στις χώρες της Κεντροδυτικής Ευρώπης το πρόβλημα έχει λάβει πολύ μεγάλες διαστάσεις.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση με την " Agenda 2000" θέτει ως βασική προϋπόθεση αγροτικής ανάπτυξης η προτεραιότητα στην προστασία του περιβάλλοντος.

Νιτρορύπανση και Ευτροφισμός.

Οι μεγάλες συγκεντρώσεις των νιτρικών και των φωσφορικών ιόντων στα νερά, αποτελούν τα κύρια αίτια δημιουργίας του φαινομένου του ευτροφισμού. Ο ευτροφισμός έχει διαταράξει σε μεγάλο βαθμό την οικολογική ισορροπία των υδατικών οικοσυστημάτων π.χ. ποταμών, λιμνών και θαλασσών στον πλανήτη μας.

Ο ευτροφισμός οφείλεται στην ανάπτυξη μονοκύτταρων φυκών (algae) που προκαλεί η αύξηση της συγκέντρωσης των θρεπτικών στοιχείων στα υδατικά συστήματα. Ο ευτροφισμός οδηγεί στην εξαφάνιση της μακροφυτικής υδρόβιας βλάστησης και τελικά στη θανάτωση των ενάλιων ζωικών πληθυσμών. Μετά από μια σε υψηλό επίπεδο ανάπτυξη των φυκών ακολουθεί η νέκρωση και η αποσύνθεση της τεράστιας αυτής βιομάζας η οποία δημιουργεί αναερόβιες συνθήκες.

Για την εκδήλωση του φαινομένου του ευτροφισμού είναι αρκετό η αύξηση της συγκέντρωσης και ενός μόνο περιοριστικού θρεπτικού. Στις περισσότερες περιπτώσεις περιοριστικοί παράγοντες ευτροφισμού στα μεν θαλάσσια νερά είναι το άζωτο και στα γλυκά νερά (λίμνες) ο φωτισμός.

Επιδράσεις στον τύπο της φυσικής χλωρίδας.

Στη φύση υπάρχουν φυτά που είναι ευαίσθητα σε ακραίες συνθήκες θρέψεως και δεν αναπτύσσονται αν οι συνθήκες θρέψεως είναι μη ιδεώδεις. Οι υπερβολικές λιπάνσεις διαταράσσουν την ισορροπία μεταξύ των βοτανικών ειδών. Λαμβανομένου υπόψη τη γονιμότητα του εδάφους η αυτοφυής χλωρίδα περιλαμβάνει είδη, ανταγωνιστικά, αδιάφορα και ανθεκτικά. Σε μικτή φυτοκοινωνία τα ανταγωνιστικά είδη (competitors) αναπτύσσονται σε βάρος των υπολοίπων όταν βελτιωθεί

η γονιμότητα του εδάφους ενώ στα άγονα εδάφη υπερτερούν τα ανθεκτικά είδη φυτών (stress tolerators).

Όταν το αρχικό επίπεδο γονιμότητας του εδάφους είναι χαμηλό οι λιπάνσεις προκαλούν τις κατάλληλες συνθήκες για μεγαλύτερη επίδραση στη βιοποικιλότητα. Από οικολογικής άποψης οι μεταβολές στη βιοποικιλότητα είναι ανεπιθύμητες, διότι οι αλλαγές στη σύνθεση της φυσικής χλωρίδας μπορεί να επιφέρουν αλλαγές και στη σύνθεση της πανίδας. Όταν σε μια φυσική φυτοκοινωνία το άζωτο είναι ο περιοριστικός παράγοντας, οι συνέπειες αυτές αίρονται σχετικά γρήγορα αν διακοπεί η προσθήκη λιπασμάτων (Tinker, 1991).

Δυσμενείς επιδράσεις των νιτρικών στην υγεία του ανθρώπου.

Οι κύριες πηγές νιτρικών στη διατροφή του ανθρώπου είναι τα λαχανικά, το νερό και τα νιτρικά που προστίθενται ως συντηρητικά στα προϊόντα παρασκευής τροφών. Τα νιτρικά δεν είναι τοξικά και αποβάλλονται σχετικά γρήγορα από τον οργανισμό με τα ούρα (80%) ή τα περιττώματα (1-2%) και ανακυκλώνονται με το σάλιο (18%).

Τα νιτρώδη που βρίσκονται στις τροφές ή σχηματίζονται από τα νιτρικά ή παράγονται ενδογενώς είναι τοξικά. Σχετικά με τις ενδεχόμενες κλινικές-παθολογικές επιδράσεις των νιτρικών στον άνθρωπο αναφέρονται στον κίνδυνο μεθαιμογλουβιταιμίας δηλαδή συνδρόμου κυάνωσης των βρεφών (blue baby syndrome) και στον κίνδυνο προσβολής από καρκίνο του γαστρο-εντερικού συστήματος σε μεγάλης ηλικίας άτομα. Τα νιτρώδη που παράγονται με τη μικροβιολογική αναγωγή των νιτρικών ιόντων είναι σε θέση να μετατρέπουν την αιμογλοβίνη του αίματος σε μεθαιμογλοβίνη που δε μπορεί να μεταφέρει το οξυγόνο και έτσι εμποδίζεται η μεταφορά του σε όλο το κυκλοφορικό σύστημα.

Όταν η ποσότητα της μεθαιμογλοβίνης στο αίμα αυξηθεί, τότε παράγονται στον οργανισμό συμπτώματα έλλειψης οξυγόνου με κύριο χαρακτηριστικό την κυάνωση, που διακρίνεται πολλές φορές από το μπλε χρώμα των χειλιών (μεθαιμογλοβιναιμία). Η τελευταία διαπιστωμένη περίπτωση κυάνωσης των βρεφών στο Ηνωμένο Βασίλειο συνέβη το 1972. Ο ερευνητής Douthwaite (1999) υποστηρίζει ότι στη διάρκεια των τελευταίων 36 ετών συνολικά μόνο 14 ύποπτα περιστατικά έχουν παρουσιαστεί στη Δ.Ευρώπη τα οποία συσχετίστηκαν με κατανάλωση νερού από φρεάτια μολυσμένου με βακτήρια.

Αναφέρεται ότι κατά τη χειμερινή περίοδο 1976-1977, περίπου τρία εκατομμύρια άνθρωποι στο Ηνωμένο Βασίλειο κατανάλωσαν νερό με

συγκέντρωση νιτρικών μεταξύ 50 και 100 mg L⁻¹, χωρίς να εκδηλωθεί έστω και ένα κρούσμα μεθαιμογλουβιναιμίας. (Owen and S.Jurgens-Gschwind, 1986). Αναφέρθηκε ότι η μεθαιμογλουβιναιμία στα βρέφη δεν προκαλείται από τα νιτρικά αλλά από τα νιτρώδη που παράγονται με αναγωγή των νιτρικών από βακτήρια. Η αναγωγή συμβαίνει όταν το πόσιμο νερό ή τα σκεύη διατροφής ή και οι τροφές των νεογνών δεν πληρούν βασικές προϋποθέσεις υγιεινής (L' Hirondel and J.L. L' Hirondel, 1994).

Η χρόνια έκθεση του οργανισμού του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών στο διαιτολόγιο θεωρήθηκε ως πιθανό αίτιο του γαστρο-εντερικού καρκίνου εξαιτίας ενδεχόμενης ενδογενούς σύνθεσης των καρκινογενών ενώσεων N-νιτροζαμινών, από την αντίδραση εντός του στομάχου μεταξύ νιτρωδών αλάτων αφενός και αφετέρου δευτερογενών αμινών. (Duncan, et.al., 1997; Vermeer, et.al., 1998). Για τους λόγους αυτούς επεβλήθησαν περιορισμοί στην περιεκτικότητα νιτρικών και νιτρωδών σε επεξεργασμένα είδη τροφίμων (Scientific Committee fo food, European Commission, 1995). Πρόσφατες επιδημιολογικές έρευνες δε στηρίζουν την άποψη ότι τα νιτρικά προκαλούν καρκίνο στον άνθρωπο, (ECETOC,1988, Scientific Committee for food European Commission,1995, Duncan, et. al., 1997).

Το 80-90% των νιτρικών στις τροφές του ανθρώπου προέρχονται από τα νωπά λαχανικά και ειδικότερα από τα πράσινα φυλλώδη λαχανικά (σέλινο, σπανάκι, μαρούλι κ.λ.π.)

1.7 Έκπλυση των νιτρικών και απώλειες αζώτου.

Όταν οι ετήσιες βροχοπτώσεις ή οι αρδεύσεις εφοδιάζουν το έδαφος με ποσότητες νερού που υπερβαίνουν την εξατμισοδιαπνοή, η επιπλέον ποσότητα του νερού ή απομακρύνεται με την επιφανειακή απορροή ή διηθείται στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής.

Τα νιτρικά ιόντα (NO₃⁻) που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα είτε μετακινούνται στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής και στη συνέχεια στα επιφανειακά και υπόγεια νερά, είτε διαλύονται στα νερά απορροής και οδεύουν στις λίμνες, στα ποτάμια και στις θάλασσες.

Οι ποσότητες των νιτρικών ιόντων που απομακρύνονται με έκπλυση εξαρτώνται:

- από την ποσότητα του νερού που διηθείται στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής
- από τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο έδαφος
- από τις ποσότητες των προστιθέμενων λιπασμάτων
- από τον τύπο του εδάφους
- από την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία και από τους ρυθμούς ανοργανοποίησης του οργανικού αζώτου
- από τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών του εδάφους
- από τις εποχικές διακυμάνσεις
- από τη φυτοκάλυψη
- από τον τύπο της καλλιέργειας και
- από τις βροχοπτώσεις και αρδεύσεις.

Έκπλυση νιτρικών - φυτοκάλυψη.

Από έρευνες προκύπτει ότι σε γυμνό έδαφος η απώλεια NO_3^- με έκπλυση είναι περίπου διπλάσια μέχρι τριπλάσια από ότι στο ίδιο έδαφος με καλλιέργειες και εννέα φορές μεγαλύτερη από ότι στο ίδιο έδαφος με λειβαδική φυτοκάλυψη. Διευκρινίζεται ότι με τον όρο *γυμνό έδαφος* (fallow soils) δε γίνεται αναφορά μόνο στην αγρανάπαυση αλλά πιο συχνά στην εποχική παραμονή ενός αγρού χωρίς φυτοκάλυψη εξαιτίας του τύπου της καλλιεργητικής διαχείρισης.

Στην Ελλάδα και στην παραμεσόγειο ζώνη τα χειμερινά σιτηρά δεν καλύπτουν το έδαφος κατά τους θερινούς μήνες οπότε η έκπλυση και η νιτροποίηση δεν ευνοούνται εξαιτίας της έλλειψης εδαφικής υγρασίας. Οι θερινές καλλιέργειες όμως οι οποίες συγκομίζονται το Φθινόπωρο, δεν καλύπτουν το έδαφος σε εποχή που οι κλιματικές συνθήκες ευνοούν τη νιτροποίηση και στη συνέχεια την έκπλυση τόσο του ανοργανοποιηθέντος αζώτου, όσο και του υπολειμματικού αζώτου των ετήσιων καλλιεργειών.

1.8 Έκπλυση νιτρικών - Τύπος καλλιέργειας

Ο ρυθμός πρόσληψης του αζώτου δεν είναι σταθερός κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου, αλλά εξαρτάται γενικώς από τους εποχιακούς ρυθμούς ανάπτυξης των φυτών. Οι καλλιέργειες που δεν καλύπτουν πλήρως και μόνιμα το έδαφος αφήνουν μεγάλα περιθώρια για έκπλυση των νιτρικών ιόντων. Οι εύρωστες όμως καλλιέργειες προσφέρουν πλήρη και μακροχρόνια κάλυψη. Τα λειβαδικά-κτηνοτροφικά φυτά είναι τα πλέον αποτελεσματικά φυτά για αποτελεσματική διαχείριση του εδάφους κατά της έκπλυσης των

νιτρικών ιόντων, περιορίζουν δε τις σχετικές απώλειες μόνο σε 6-12 kg N ha έτος⁻¹. Όταν όμως τα παρθένα λειμώνια εδάφη καλλιεργούνται με αροτραίες καλλιέργειες τότε παρατηρείται έντονη νιτροποίηση και μεγάλες απώλειες νιτρικού αζώτου.

Όταν γίνει η συγκομιδή των ετήσιων καλλιεργειών τότε εξαιτίας της διακοπής της πρόσληψης του αζώτου από τα φυτά ο ρυθμός έκπλυσης των νιτρικών αυξάνει. Για τον περιορισμό της έκπλυσης των νιτρικών προτείνονται τα εξής μέτρα:

- Βελτιωμένοι τύποι αμειψισποράς
- Αποφυγή Φθινοπωρινών οργωμάτων
- Πρώιμη Εαρινή σπορά και
- Η εφαρμογή των αζωτούχων λιπασμάτων να γίνεται με πολλές δόσεις.

Για τη μείωση της έκπλυσης των νιτρικών μπορεί να εφαρμοστεί το σύστημα της ενδιάμεσης καλλιέργειας ανάσχεσης (catch crop) κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Η καλλιέργεια αυτή προσλαμβάνει την ποσότητα του νιτρικού αζώτου του εδάφους ή απελευθερώνεται το άζωτο αυτό στο έδαφος μετά τη συγκομιδή της κύριας καλλιέργειας. Η ενδιάμεση καλλιέργεια μπορεί να περιορίσει την έκπλυση του αζώτου κατά 40-50%.

Τα κηπευτικά αντίθετα με τις αροτραίες καλλιέργειες ευνοούν την έκπλυση των νιτρικών. Τα κηπευτικά δεν καλύπτουν το έδαφος για μεγάλο χρονικό διάστημα, δέχονται συχνές και πολλές καλλιεργητικές εργασίες με αποτέλεσμα να αυξάνουν την ανοργανοποίηση του οργανικού αζώτου και αφήνουν στο έδαφος μεγάλες ποσότητες φυτικών υπολειμμάτων πλούσιων σε οργανικό άζωτο, τα οποία κατά την αποσύνθεσή της εκλύουν μεγάλες ποσότητες οργανικού αζώτου. Τέλος, οι κηπευτικές καλλιέργειες δέχονται εντατικές λιπάνσεις που πολλές φορές υπερβαίνουν τις θρεπτικές ανάγκες τους.

Έκπλυση νιτρικών - Επίδραση του τύπου εδάφους.

Είναι γνωστό ότι στους εδαφικούς πόρους όταν το έδαφος είναι υγρό υπάρχει το ύδωρ στο οποίο βρίσκονται με διαλυτή μορφή τα θρεπτικά στοιχεία του εδάφους. Τα αμμώδη εδάφη συγκρατούν μικρότερο ποσοστό υγρασίας από τα αργιλώδη. Για το λόγο αυτό τα αμμώδη εδάφη διευκολύνουν την έκπλυση των νιτρικών.

Στα οργανικά εδάφη, η ποσότητα σε οργανικό άζωτο μπορεί να ανέλθει σε 1500kg.στρ⁻¹. Το οργανικό άζωτο ανοργανοποιείται και

χάνονται με έκπλυση πολύ μεγαλύτερες ποσότητες νιτρικών σε σύγκριση με τα συνήθη μη οργανικά εδάφη.

Κανόνες ορθής Γεωργικής Πρακτικής.

Για την αντιμετώπιση της νιτρορύπανσης των υδάτινων πόρων η Ευρωπαϊκή Ένωση υιοθέτησε την οδηγία 91/676 (ΕΟΚ) περί προστασίας των υδάτων από ρύπανση που προκαλείται από νιτρικά γεωργικής προέλευσης. Η οδηγία αυτή προβλέπει την εφαρμογή ενός Κώδικα Ορθής Γεωργικής Πρακτικής (Code of Good Agricultural Practice).

Ο Κώδικας αυτός περιλαμβάνει κανόνες στα εξής σημεία :

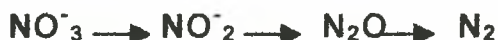
- Εποχές κατά τις οποίες πρέπει να αποφεύγεται η προσθήκη λιπασμάτων στους αγρούς.
- Προϋποθέσεις προσθήκης λιπασμάτων σε αγρούς κορεσμένους με ύδωρ ή παγωμένους ή καλυμμένους με χιόνι.
- Προϋποθέσεις για την εφαρμογή λιπασμάτων σε αγρούς που γειτονιάζουν με υδάτινους αποδέκτες, όπως ποτάμια και λίμνες.
- Μεθοδολογία εφαρμογής στον αγρό, τόσο των ανόργανων λιπασμάτων όσο και της ζωικής κόπρου και να λαμβάνεται μέριμνα για τον κανονικό ρυθμό και ομοιομορφία διασποράς, με σκοπό τον περιορισμό της έκπλυσης νιτρικών σε αποδεκτά επίπεδα.
- Τα ζωικά απόβλητα να τοποθετούνται σε στεγανές δεξαμενές, ώστε να αποφεύγεται η διαρροή τους στον υπεδάφιο υδροφόρο ορίζοντα.

1.9 Συμπεριφορά του αζώτου σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες του εδάφους, η πρακτική σημασία των μεταβολών του δυναμικού οξειδοαναγωγής στα εδάφη αυτά.

Η μετατροπή των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) σε νιτρώδη (NO_2^-) περιλαμβάνεται στη νιτροποίηση του αμμωνιακού αζώτου,



και στην απονιτροποίηση,



Οι αντιδράσεις αυτές σχετίζονται με ειδικές κατηγορίες βακτηρίων ή με ομάδες βακτηρίων. Η δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου, $\text{N}_2 \longrightarrow \text{NH}_4^+$ είναι ένα ακόμα παράδειγμα της αναγωγής του αζώτου και της μετατροπής του σε αμμωνιακή μορφή.

Η μελέτη των ζευγών οξειδοαναγωγής θα είναι πολύ χρήσιμη, προκειμένου να διαπιστωθούν τι είδους προβλέψεις μπορεί να γίνουν από τις μεταβολές αυτές με βάση τη θερμοδυναμική προσέγγιση, να

διευκρινιστούν οι επιδράσεις των δυναμικών οξειδοαναγωγής σε αυτές και να συγκριθούν οι προβλέψεις που θα προκύψουν από τη θερμοδυναμική προσέγγιση και των πραγματικών μεταβολών που συμβαίνουν στα εδάφη.

(α) Το ζεύγος $\text{NO}_3^- - \text{N}_2$



$$E_h = 1,248 + 0,00591 \log (\text{NO}_3^-)^2 / P_{\text{N}_2} - 0,0709 \text{pH}$$

Το ζεύγος ($\text{NO}_3^- - \text{N}_2$) είναι μεγάλης σημασίας για τα εδάφη που επικρατούν αερόβιες συνθήκες. Όταν στην εξίσωση αυτή τοποθετηθούν οι κατάλληλες τιμές διαπιστώνεται, ότι τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) είναι σταθερά από χημική άποψη στην παρουσία του O_2 ακόμα και σε αρκετά χαμηλές σχετικές πιέσεις. Το γεγονός ότι το άζωτο δεν οξειδώνεται αυθόρμητα σε νιτρικά ιόντα (NO_3^-) σημαίνει ότι τα βακτήρια που είναι στο έδαφος δεν είναι σε θέση να προκαλέσουν την αντίδραση αυτή.

Αντίθετα, σε απουσία του O_2 (σε τιμές $E_h < 0,35\text{V}$), διαπιστώνεται ότι τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) είναι ασταθή από χημική άποψη με τάση να αναχθούν σε N_2 .

(β) Το ζεύγος $\text{NO}_2^- - \text{N}_2$



$$E_h = 1,519 + 0,00985 \log (\text{NO}_2^-)^2 / P_{\text{N}_2} - 0,0788 \text{pH}$$

Από τη μελέτη της εξίσωσης αυτής διαπιστώνεται ότι σε συνθήκες απουσίας του O_2 τα NO_2^- είναι ασταθή από χημική άποψη και έχουν την τάση να αναχθούν σε N_2 .

Αν στο έδαφος υπάρχουν νιτρώδη ιόντα (NO_2^-) καθώς αυτά παράγονται ως ενδιάμεση μορφή σε μικρές ποσότητες κατά τη νιτροποίηση των αμμωνιακών ιόντων, με την παρουσία O_2 , είναι δυνατόν να αναχθούν σε N_2 ή να οξειδωθούν σε νιτρικά ιόντα (NO_3^-). Οι προβλέψεις αυτές με βάση την παρακάτω εξίσωση φαίνονται να είναι ικανοποιητικές.

$$E_h = 0,83 - 0,0295 \log (\text{NO}_2^-) / (\text{NO}_3^-) - 0,059 \text{pH}$$

Η απονιτροποίηση των νιτρικών ιόντων μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο σε εδάφη στα οποία επικρατούν αναερόβιες συνθήκες ή σε τμήματα του εδάφους που επικρατούν αναερόβιες συνθήκες εξαιτίας της κακής στράγγισης, η αναγωγή των νιτρώδων ιόντων μπορεί να συμβεί σε εδάφη που επικρατούν τόσο αερόβιες όσο και αναερόβιες συνθήκες (Skerman et al., 1958).

γ) Το ζεύγος $\text{NO}_3^- - \text{NH}_4^+$ και το ζεύγος $\text{NO}_2^- - \text{NH}_4^+$



$$E_h = 0,881 + 0,00738 \log (\text{NO}_3^-)/(\text{NH}_4^+) - 0,0738 \text{ pH}$$



$$E_h = 0,896 + 0,00984 \log (\text{NO}_2^-)/(\text{NH}_4^+) - 0,0788 \text{ pH}$$

Οι εξισώσεις αυτές σχετίζονται με τη νιτροποίηση των αμμωνιακών ιόντων και δείχνουν ότι με την παρουσία του O_2 υπάρχει μεγάλη τάση για οξειδωση των ιόντων αυτών (NH_4^+).

Επίσης, σε απουσία του O_2 οι εξισώσεις αυτές δείχνουν ότι υπάρχει μεγάλη τάση από τα νιτρικά ιόντα και τα νιτρώδη να αναχθούν σε αμμωνιακά, που αποτελεί την πιθανή πορεία για απονιτροποίηση. Δεν είναι όμως γνωστό αν παράγονται ποσότητες αμμωνιακών ιόντων με την αναγωγή των NO_3^- .

(δ) Το ζεύγος $\text{N}_2 - \text{NH}_4^+$



$$E_h = 0,274 + 0,00984 \log P_{\text{N}_2}/(\text{NH}_4^+) - 0,0788 \text{ pH}$$

Η εξίσωση αυτή μπορεί να έχει εφαρμογή προκειμένου να μελετηθεί η πορεία δέσμευσης του ατμοσφαιρικού αζώτου. Με βάση την εξίσωση αυτή, διαπιστώνεται ότι η δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου μπορεί να συμβεί σε πολύ χαμηλές τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Είναι όμως γνωστό ότι η δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου από τα βακτήρια δε συμβαίνει μόνο σε περιβάλλοντα με αναγωγικές συνθήκες όπου επικρατούν χαμηλές τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής, E_h , αλλά επίσης και από κυανοφύκη και άλλους μικροοργανισμούς σε περιβάλλοντα όπου επικρατούν αερόβιες συνθήκες.

Η πλέον πιθανή εξήγηση για τη δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου είναι ότι παρά το γεγονός ότι επικρατούν γύρω από τους μικροοργανισμούς οξειδωτικά περιβάλλοντα, εντούτοις βρίσκονται ισχυρές αναγωγικές ουσίες μεταξύ των κυττάρων των μικροοργανισμών που ανάγουν το N_2 .

1.10 Εκτίμηση της διαθεσιμότητας του αζώτου του εδάφους.

Οι κυριότεροι στόχοι της διαχείρισης του αζώτου του εδάφους είναι:

- Δημιουργία και διατήρηση της γονιμότητας του εδάφους με τη συντήρηση ενός ικανοποιητικού δυναμικού αζωτούχου γονιμότητας και
- Τα φυτά να εφοδιάζονται με άζωτο σε όλες τις εποχικές απαιτήσεις των φυτών.

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της γεωργικής παραγωγής είναι η εκτίμηση της διαθεσιμότητας του αζώτου του εδάφους σε σχέση με τις ειδικές απαιτήσεις κάθε καλλιέργειας και τους παραγωγικούς στόχους κάθε γεωργικής εκμετάλλευσης.

Η προσέγγιση του προβλήματος γίνεται με δύο τρόπους. Πρώτον με τη μεθοδολογία στηριζόμενη στην αρχή του ισοζυγίου εισροών-εκροών αζώτου. Η δεύτερη μεθοδολογία βασίζεται στην άμεση εκτίμηση ενός δείκτη διαθεσιμότητας του αζώτου του εδάφους που να προβλέπει:

- Το επίπεδο επάρκειας σχετικά με τις ανάγκες των καλλιεργειών
- Την παραγωγή και την ποιοτική αντίδραση στην προσθήκη αζωτούχου λιπάσματος.

Ένας δείκτης διαθεσιμότητας αζώτου θεωρείται ότι εκφράζει το δυναμικό τροφοδοσίας ενός εδάφους σε άζωτο (Nitrogen supplying power) δηλαδή την ικανότητα του εδάφους να ανοργανοποιεί άζωτο και να το καθιστά διαθέσιμο για πρόσληψη από τα φυτά. Το υπολειμματικό ανόργανο άζωτο (N_{min}) με την παρουσία του επηρεάζει το δείκτη διαθεσιμότητας του αζώτου. Η παρουσία του υπολειμματικού αζώτου οφείλεται τόσο στο πλεόνασμα ανοργανοποίησης όσο και σε πλεονασματικές αζωτούχες λιπάνσεις.

Ανόργανες μορφές αζώτου.

Τα τελευταία χρόνια η προσοχή των ερευνητών επικεντρώνεται προς το υπολειμματικό ανόργανο κλάσμα του N στο βάθος του

ριζοστρώματος το οποίο οι ερευνητές αποκάλεσαν N_{min} . Ουσιαστικά πρόκειται για το κλάσμα $NO_3^- - N$ γιατί η συγκέντρωση του $NH_4^+ - N$ είναι συνήθως μικρή με εξαίρεση τα πολύ όξινα εδάφη. Υπάρχουν ερευνητικές εργασίες που αποδεικνύουν ότι υπό ορισμένες προϋποθέσεις ο προσδιορισμός του $NO_3^- - N$ στο βάθος του ριζοστρώματος κατά την έναρξη της καλλιεργητικής περιόδου παρέχει ικανοποιητική εκτίμηση των απαιτήσεων αζωτούχου λίπανσης πολλών καλλιεργειών.

Μειονεκτήματα των υφισταμένων μεθόδων για την εκτίμηση διαθεσιμότητας του εδαφικού αζώτου.

Αναφέρθηκε ότι η διαθεσιμότητα του εδαφικού αζώτου αποτελεί συνισταμένη των δυο κλασμάτων, υπολειμματικού ανόργανου, N (N_{min}) και ανοργανοποιήσιμου N . Τα μειονεκτήματα των υφισταμένων μεθόδων είναι :

- Η δυσχέρεια λήψεως ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος εδάφους, λόγω της μεγάλης χωροταξικής παραλλακτικότητας που συνήθως παρουσιάζει η κατανομή του $NO_3^- - N$ στο στρώμα του εδάφους που καλλιεργείται.
- Δεν ικανοποιούνται εύκολα στην πράξη ιδίως όταν πρόκειται για πρώιμες εαρινές καλλιέργειες, οι χρονικές απαιτήσεις της δειγματοληψίας εδάφους (πλησιέστερα προς την ημερομηνία σποράς) και της άμεσης κατά το δυνατόν εκτέλεσης του αναλυτικού προσδιορισμού.
- Η εγκυρότητα εκτίμησης του ανοργανοποιήσιμου N . Οι περισσότερες μέθοδοι έχουν εμπειρικό χαρακτήρα και ισχύουν μόνο σε μικρό εύρος συνθηκών.

Οι εργαστηριακές συνθήκες επώασης του εδάφους δεν είναι ίδιες με τις φυσικές συνθήκες ανοργανοποίησης του αζώτου στον αγρό. Τούτο γιατί, τόσο ο ρυθμός ανοργανοποίησης, όσο και η συνολική ποσότητα του ανόργανου αζώτου που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου δεν είναι μόνο συνάρτηση του ποσοστού και της φύσεως της οργανικής ουσίας αλλά εξαρτάται και από τις κλιματικές συνθήκες κατά τη διάρκεια του έτους κυρίως της θερμοκρασίας και της υγρασίας. Η ακριβής εξέλιξη της θερμοκρασίας και της υγρασίας δεν είναι προβλέψιμη για να είναι δυνατή η ακριβής εργαστηριακή τους προσομοίωση.

Ο προσδιορισμός του ανοργανοποιήσιμου N *in situ* στον αγρό παρέχει ασφαλέστερη εκτίμηση των λιπαντικών αναγκών, αλλά οι

τεχνικές προϋποθέσεις του προσδιορισμού αυτού περιορίζουν την εφαρμογή του μόνο σε πειραματικούς αγρούς. Μια πρακτική μεθοδολογία που αποδίδει θετικά αποτελέσματα και εφαρμόζεται σε μεγάλη κλίμακα σε ετήσιες καλλιέργειες, όπως τα σιτηρά, βασίζεται στον συνδυασμό της ανάλυσης τού εδάφους και της φυλλοδιαγνωστικής. Αρχικά με τον προσδιορισμό και ερμηνεία του N_{min} γίνεται η εκτίμηση των αναγκών βασικής αζωτούχου λίπανσης προ της σποράς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

2.1 Προσδιορισμός του ολικού αζώτου στο έδαφος με τη μέθοδο Kjeldahl.

Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος προσδιορισμού του ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (%) βασίζεται στη διαδικασία της υγρής καύσης-πέψης (digestion) του αζώτου του εδάφους (ή των φυτικών ιστών των σπόρων, των τροφίμων) και τη μετατροπή του σε αμμώνιο (NH_4^+) με κατεργασία πυκνού H_2SO_4 σε υψηλές θερμοκρασίες. Η παραγόμενη NH_3 με απόσταξη (steam distillation) μετά τη δέσμευση της με βορικό οξύ προσδιορίζεται με τιτλοδότηση με διάλυμα 0.1 M HCl.

Τα στάδια υγρής καύσης-απόσταξης, ροής-τιτλοδότησης παρουσιάζονται με τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις :

Οργανικό N + $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (υγρή καύση-πέψη)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

$2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NH}_4\text{OH}$ (Απόσταξη)

$\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ (Τιτλοδότηση)

Λειτουργία της συσκευής Kjeldahl

Η συσκευή Kjeldahl αποτελείται από τρία κύρια μέρη :

- Τη μονάδα απόσταξης (Distilling Unit)
- Το σύστημα υγρής καύσης-πέψης
- Τη συσκευή τιτλοδότησης με 0,1 M HCl.

Η συσκευή είναι σε λειτουργία μετά τη ρύθμιση του συστήματος υγρής καύσης στους 420°C και τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στην αντίστοιχη φωτεινή ένδειξη. Η προετοιμασία του δείγματος στην υγρή καύση για έδαφος (μάζα δείγματος 0,49) ή μάζα φυτικού ιστού 0,2g γίνεται με ξήρανση των δειγμάτων σε ειδικό χαρτί (114°C για 24h). Στη συνέχεια με το φωτεινό διακόπτη, ανοίγεται η μονάδα

απόσταξης και ρυθμίζεται η λειτουργία της ανάλογα με την εκτίμηση της ποσότητας του ολικού αζώτου που περιέχει το δείγμα (έδαφος, φυτικοί ιστοί, σπόροι, τρόφιμα κ.α.

2.2 Προσδιορισμός των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων του εδάφους με τη μέθοδο καδμίου.

Αρχή της μεθόδου.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) του εδαφικού δείγματος ανάγονται σε NO_2^- μετά τη διέλευσή τους από στήλη επιχαλκωμένου καδμίου παρουσία NH_4Cl και pH μεταξύ 5 και 10. Στη συνέχεια τα NO_2^- προσδιορίζονται χρωματομετρικά, μετρώντας την ένταση του αζω-χρωμοφόρου (azo-chromophore), η οποία είναι ανάλογος της ποσότητας των NO_3^- στο έδαφος και η οποία προέκυψε από την προσθήκη σουλφανιλαμίνης και N-1-ναφθυλαιθυλενοδιαμίνη (N-(1-naphthyl)-ethylenediamine) στα NO_2^- .

2.3 Προσδιορισμός των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων με ιοντική χρωματογραφία.

Χρωματογραφικοί μέθοδοι διαχωρισμού.

Ο όρος χρωματογραφία αναφέρθηκε αρχικά για το διαχωρισμό των τριών χρωμάτων της χλωροφύλλης. Είναι ένας γενικός ορισμός για ένα ευρύ φάσμα φυσικοχημικών διαχωρισμών. Ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μίγματος με χρωματογραφικές μεθόδους είναι αποτέλεσμα της σχετικής κίνησης δύο φάσεων, μιας στατικής και μιας κινούμενης σε σχέση με τη στατική. Τα συστατικά που πρόκειται να διαχωριστούν κινούνται κατά μήκος της στατικής φάσης με τη βοήθεια της κινούμενης με διαφορετικές ταχύτητες. Την ταχύτητα με την οποία κινείται κάθε συστατικό την καθορίζει ο συντελεστής κατανομής K ο οποίος δίνεται από τη σχέση $K = C_s / C_m$ όπου C_s , C_m η συγκέντρωση του συστατικού στη στατική και κινούμενη φάση αντίστοιχα.

Η κατανομή των συστατικών στις δύο φάσεις οφείλεται σε φυσικοχημικές ιδιότητες όπως η διαλυτότητα, η πτητικότητα, η προσρόφηση, η ιοντοανταλλαγή, το μέγεθος και το σχήμα των μορίων, οπότε προκύπτουν ανάλογα και τα διάφορα είδη χρωματογραφίας όπως:

- Χρωματογραφία κατανομής
- Χρωματογραφία προσρόφησης
- Χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής
- Χρωματογραφία μοριακών ηθμών.

Η στατική φάση μπορεί να είναι στερεή ή υγρή και να έχει μορφή στήλης, φύλλου διηθητικού ηθμού ή πλάκας επιστρωμένης με κατάλληλο υλικό. Η κινούμενη φάση μπορεί να είναι υγρή ή αέρια οπότε προκύπτει η υγρή ή η αέρια χρωματογραφία αντίστοιχα.

Οι συνδυασμοί ιδιοτήτων και φάσεων οδηγούν στις διάφορες χρωματογραφικές μεθόδους διαχωρισμού όπως φαίνεται παρακάτω.

Χρωματογραφία

- Προσρόφησης, στερεή στατική φάση
- Κατανομής, υγρή στατική φάση
- Ιοντοανταλλαγής
- Μοριακών ηθμών

Χρωματογραφία προσρόφησης

Στη χρωματογραφία προσρόφησης η κινούμενη φάση μπορεί να είναι αέρια ή υγρή. Όταν η κινούμενη φάση είναι αέρια τότε ονομάζεται χρωματογραφία αερίου-στερεού. Στην υγρή κινούμενη φάση υπάρχουν δύο τύποι, χρωματογραφία στήλης (HPLC) και χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC).

Χρωματογραφία κατανομής

Σ' αυτόν τον τύπο η κινούμενη φάση μπορεί να είναι αέρια ή υγρή. Στην πρώτη περίπτωση ονομάζεται χρωματογραφία αερίου - υγρού και στη δεύτερη χρωματογραφία στήλης, χάρτου.

Χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής

Δύο τύποι υπάρχουν σ' αυτήν την κατηγορία η χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής σε στήλη και η χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής σε λεπτή στοιβάδα.

Η ιοντική χρωματογραφία πρωτοχρησιμοποιήθηκε το 1975 και σε μικρό διάστημα εξελίχθηκε σε μια ανεξάρτητη αναλυτική τεχνική που σήμερα περιλαμβάνει όλες τις HPLC μεθόδους για τον προσδιορισμό ανόργανων και οργανικών ιόντων.

Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος που τοποθετείται στη μια άκρη της στατικής φάσης επιτυγχάνεται όπως προαναφέρθηκε με την επίδραση της κινούμενης φάσης και η όλη διεργασία αποτελεί την ανάπτυξη του χρωματογραφήματος. Καθένα από τα συστατικά που διαχωρίζεται είναι διασκορπισμένο μεταξύ στάσιμης και κινητής φάσης. Η ταξινόμηση των διαφόρων τύπων της χρωματογραφίας εξαρτάται από την κατάσταση του συνόλου των δύο παραπάνω φάσεων.

Η χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής βασίζεται στο γεγονός ότι η εκλεκτικότητα ενός ιοντοανταλλάκτη δεν είναι ίδια για όλα τα ιόντα με αποτέλεσμα αυτά να κινούνται μέσα στην ιοντοανταλλακτική στήλη με διαφορετική ταχύτητα, ανάλογα με τους συντελεστές εκλεκτικότητας. Οι συντελεστές εκλεκτικότητας εκφράζουν την εκλεκτικότητα ενός ιοντοανταλλάκτη για ένα κατιόν σε σχέση με τα υδρογονοκατιόντα ή για ένα ανιόν σε σχέση με τα υδροξυλόντα. Η εκλεκτικότητα για τα διάφορα ιόντα εκφράζεται και από το μοριακό συντελεστή κατανομής που ορίζεται από τη σχέση $K_d = M_r / M$ όπου M_r και M η ποσότητα του ιόντος για κάθε γραμμάριο ρητίνης και για κάθε mL διαλύματος αντίστοιχα.

Ο διαχωρισμός των ιόντων επιτυγχάνεται ως εξής: Στην κορυφή της στήλης τοποθετείται το μίγμα των ιόντων και στη συνέχεια γίνεται η ανάπτυξη του χρωματογραφήματος με διαβίβαση του υγρού ανάπτυξης, της υγρής φάσης. Όταν η ανάπτυξη γίνεται με έκλουση το εκλουστικό διάλυμα μετακινεί τα ιόντα προς τα κάτω, καθώς διέρχεται από τη στήλη δηλαδή από τη στερεά φάση. Η ταχύτητα έκλουσης είναι αντιστρόφως ανάλογη με το συντελεστή κατανομής του κάθε ιόντος. Όταν η ανάπτυξη γίνεται με αντικατάσταση τότε στο διάλυμα ανάπτυξης περιέχεται ένα τουλάχιστον ιόν με συντελεστή κατανομής μεγαλύτερο από τους συντελεστές κατανομής των ιόντων που διαχωρίζονται. Έτσι τα ιόντα καθώς εκτοπίζονται από τον ιοντοανταλλάκτη μετακινούνται προς τα κάτω με ταχύτητα αντιστρόφως ανάλογη με το συντελεστή κατανομής τους.

Πολλοί φυσικοί άργιλοι μπορούν να δράσουν σαν ιοντοανταλλάκτες, επειδή είναι αδιάλυτα πολυμερή υλικά με χαλαρή δομή και με πολλά

μεταλλικά ιόντα, που μπορούν να αντικατασταθούν από άλλα. Μεταξύ αυτών των αργιλικών υλικών και του νερού που διέρχεται μέσα από αυτά γίνεται μια συνεχής ανταλλαγή ιόντων. Η λεπτομερής πορεία της ανταλλαγής τροποποιείται και περιπλέκεται από το pH και από διάφορες άλλες φυσικές παραμέτρους. Αυτά τα υλικά έχουν ποικίλες και απρόβλεπτες ιδιότητες και μόνο με την εισαγωγή συνθετικών ιοντοανταλλακτών επιτεύχθηκε μια νέα τεχνική.

Ο σκοπός αυτής της πτυχιακής διατριβής είναι η μελέτη των επιπέδων των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων, σε γεωργικά εδάφη του νομού Καρδίτσας, στα οποία έχει καλλιεργηθεί καπνός.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα δείγματα των εδαφών συλλέγησαν το 2001 και προέρχονται από εδάφη, που καλλιεργείται καπνός. Τα δείγματα συλλέγησαν από εδάφη της κοινότητας Ζαΐμιου (12 δείγματα), Καρποχωρίου (30 δείγματα), Καλλιφωνίου (18 δείγματα), Αμπέλου (25 δείγματα), Δασοχωρίου (5 δείγματα), Μητρόπολης (8 δείγματα) και Φράγκου (2 δείγματα) του νομού Καρδίτσας. Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με κωδικούς ανάλογα με τα σημεία δειγματοληψίας από k01/01 έως k100/01 και παρουσιάζονται στον πίνακα 19 του παραρτήματος.

3.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΔΑΦΙΚΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ

Σε κάψα από πορσελάνη μεταφέρθηκαν 10g δείγματος εδάφους και ζυγίστηκε το μικτό βάρος της κάψας και του εδάφους. Η κάψα με το έδαφος τοποθετήθηκαν σε πυριαντήριο για 24 ώρες σε θερμοκρασία 110 °C. Στη συνέχεια η κάψα με το έδαφος τοποθετήθηκαν στον ξηραντήρα για να ψυχθεί το έδαφος. Ζυγίστηκε και πάλι το σύστημα αυτό (κάψα και έδαφος) και η διαφορά των δυο μετρήσεων ήταν το βάρος του νερού που περιείχε το έδαφος. Στη συνέχεια έγινε αναγωγή της υγρασίας των 10 g δείγματος εδάφους στα 100 g, για να υπολογιστεί το ποσοστό επί της εκατό της υγρασίας του εδαφικού δείγματος.

3.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

Ο προσδιορισμός της μηχανικής σύστασης του εδάφους έγινε με την τεχνική της μεθόδου Βουγιούκου. Πάρθηκαν 50 g ξηρού εδάφους σε ποτήρι ζέσεως των 600 mL και προστέθηκαν 50 mL διασπορικού διαλύματος του 6-μεταφωσφορικού νατρίου. Το ποτήρι συμπληρώθηκε με αποσταγμένο νερό μέχρι τα 500 mL.

Το αιώρημα αναδεύεται με μια ράβδο και αφήνεται για 24 ώρες να ηρεμήσει. Στη συνέχεια μεταφέρεται το δείγμα στο μηχανικό

αναδευτήρα του Βουγιούκου (mixer) για καλύτερη διασπορά και γίνεται ανάμιξη του αιωρήματος με τη συσκευή Βουγιούκου για χρονικό διάστημα 20 min.

Το αιώρημα μεταφέρεται από το mixer στον υάλινο κύλινδρο Βουγιούκου ύψους 47 cm και αφού τοποθετηθεί το πυκνόμετρο συμπληρώνεται με νερό μέχρι τη χαραγή των 1130 mL. Αναδεύεται το αιώρημα με το χειροκίνητο αναδευτήρα 20 φορές, κινούμενο παλινδρομικά κατά τον άξονα του κυλίνδρου μέχρι ομειογενοποίησεως του αιωρήματος και αφήνεται σε ηρεμία ενώ χρονομετρούνται οι μετρήσεις από την έναρξη της ηρεμίας του αιωρήματος ως εξής :

α) Η πρώτη μέτρηση γίνεται μετά από 30 sec από την έναρξη της χρονομέτρησης. Εισάγεται το πυκνόμετρο στον κύλινδρο και σημειώνεται η ένδειξη του πυκνόμετρου με την ελεύθερη επιφάνεια του υγρού. Επίσης λαμβάνεται η ένδειξη του θερμομέτρου με την εισαγωγή αυτού στο αιώρημα.

Μετά από 40 sec από την έναρξη της χρονομέτρησης εισάγεται πάλι το πυκνόμετρο για να ληφθεί η ένδειξη και το θερμόμετρο για να μετρηθεί η θερμοκρασία.

β) Η τρίτη μέτρηση γίνεται μετά από δυο ώρες από την έναρξη της χρονομέτρησης. Εισάγεται το πυκνόμετρο και σημειώνεται η ένδειξη και μετά το θερμόμετρο λαμβάνεται η θερμοκρασία.

Οι θερμοκρασίες που είναι σε βαθμούς $^{\circ}\text{C}$ μετατρέπονται σε αντίστοιχους βαθμούς $^{\circ}\text{F}$. Αν αυτές είναι μεγαλύτερες των 67°F προστίθενται στην αντίστοιχη ένδειξη του πυκνόμετρου 0,2 για κάθε επιπλέον βαθμό $^{\circ}\text{F}$. Επίσης αφαιρούνται 0,2 για κάθε βαθμό όταν οι θερμοκρασίες είναι μικρότερες των 67°F .

Αν η πρώτη ένδειξη μετά τα 40 δευτερόλεπτα είναι Α και η δεύτερη μετά από δυο ώρες είναι Β τότε :

$$A = (\text{Ιλύς} + \text{Αργίλος}) \%$$

$$B = (\text{Αργίλος}) \%$$

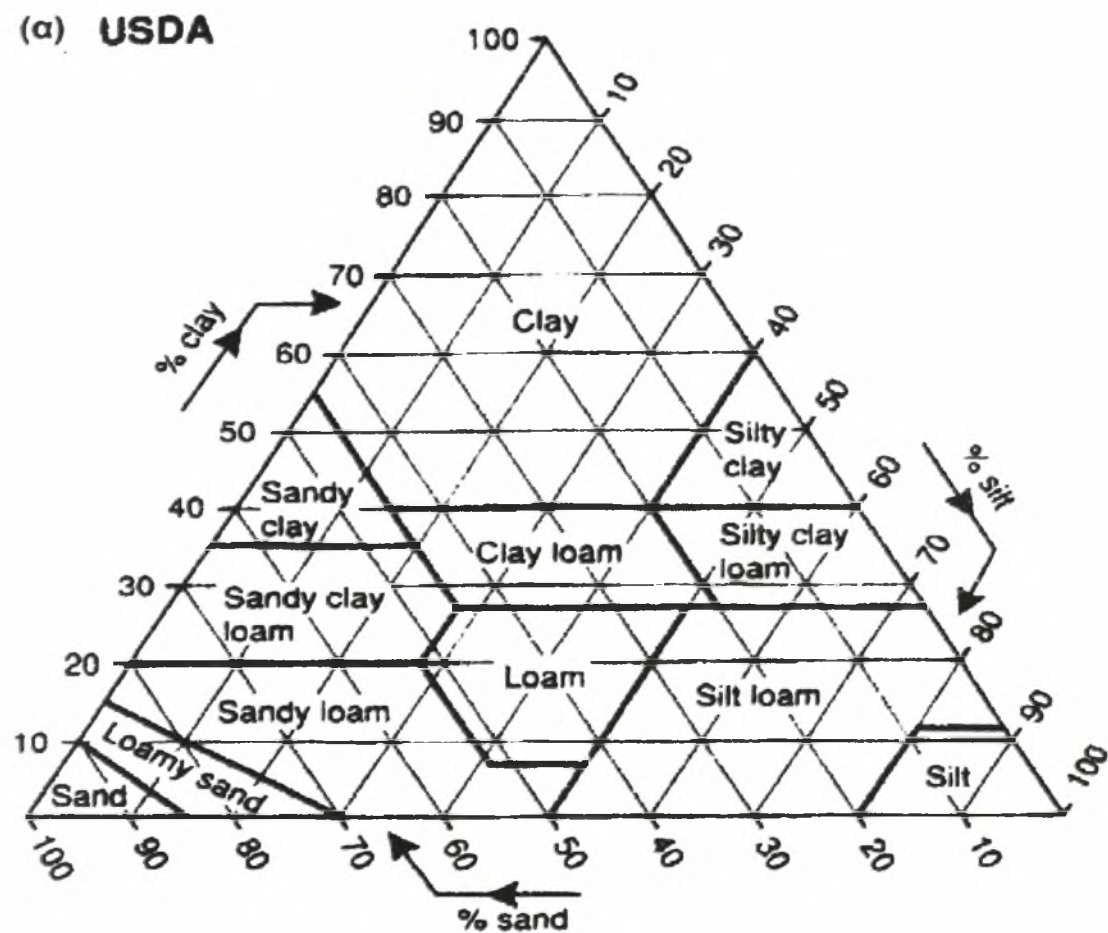
$$A - B = \text{Ιλύς} \%$$

$$100 - A = \text{Άμμος} \%$$

Στη συνέχεια από το τριγωνικό διάγραμμα μηχανικής σύστασης των εδαφών κατά USDA προσδιορίζεται ο τύπο του εδάφους. Το τριγωνικό διάγραμμα μηχανικής σύστασης των εδαφών κατά USDA παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα 3. Στον πίνακα 1 του

παραρτήματος παρουσιάζεται η κοκκομετρική σύσταση των εδαφών.

Σχήμα 3.Τρίγωνο μηχανικής σύστασης των εδαφών κατά USDA



3.4 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΕΔΑΦΙΚΟΥ ΠΟΛΤΟΥ

Για τον προσδιορισμό των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων χρησιμοποιήθηκαν δείγματα εδάφους (<2 mm). Σε πλαστικό ογκομετρικό σωλήνα των 50 mL ζυγίστηκε ποσότητα εδάφους (<2 mm) μάζας 10 g. Στο σωλήνα αυτό προστέθηκε υπερκάθαρο νερό όγκου 20 mL. Το μίγμα αυτό αναδεύτηκε σε μηχανικό αναδευτήρα για 15 min. Μετά από το χρόνο αυτό ο εδαφικός πολτός ήταν έτοιμος να χρησιμοποιηθεί.

3.5 ΜΕΤΡΗΣΗ pH ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Σε κάθε εδαφικό δείγμα προσδιορίσθηκε το pH και η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Πρώτα έγινε η ρύθμιση του πεχάμετρου με πρότυπα διαλύματα, τα οποία είχαν pH 4 και 7. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε το ηλεκτρόδιο από το πεχάμετρο μέσα στον εδαφικό πολτό και αφού σταθεροποιήθηκε η ένδειξη της οθόνης του πεχαμετρου καταγράφηκε η τιμή του pH. Στη συνέχεια στον πολτό αυτό μετρήθηκε το pH του εδάφους. Οι τιμές του pH των εδαφών παρουσιάζονται στον πίνακα 1 του παραρτήματος.

Κατά τον προσδιορισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας έγινε πρώτα η ρύθμιση του αγωγιμόμετρου με πρότυπα διαλύματα. Στη συνέχεια ο αισθητήρα του αγωγιμόμετρου τοποθετήθηκε μέσα στον εδαφικό πολτό και μετά την σταθεροποίηση της ένδειξης της οθόνης του αγωγιμομετρου καταγράφηκε η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Στον πίνακα 1 του παραρτήματος παρουσιάζονται οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των εδαφών.

3.6 ΤΟ ΔΙΗΘΗΜΑ ΤΟΥ ΕΔΑΦΙΚΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ

Μετά την μέτρηση του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ο εδαφικός πολτός τοποθετείται σε ξηραντήρα-υγραντήρα, στον οποίο έχει δημιουργηθεί περιβάλλον κορεσμένο σε υγρασία και ο οποίος κλείνει αεροστεγώς και αφήνεται μέσα σε αυτόν ο εδαφικός πολτός για 24 ώρες. Κατόπιν, λαμβάνεται το διήθημα του εκχυλίσματος του εδαφικού πολτού. Η διήθηση γίνεται με διπλό διηθητικό χαρτί Whatman No 42 για να ληφθεί διαυγές διήθημα, το οποίο στη συνέχεια θα εισαχθεί στον ιοντικό χρωματογράφο για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων.

3.7 Περιγραφή του οργάνου της ιοντικής χρωματογραφίας του εργαστηρίου εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

Ο ιοντικός χρωματογράφος του εργαστηρίου Εδαφολογίας, στον οποίο έγινε ο προσδιορισμός των νιτρικών ιόντων, είναι ένα όργανο του κατασκευαστικού οίκου της Metrohm. Αποτελείται από δυο κύρια μέρη. Το πρώτο μέρος είναι το κύριο όργανο ενώ το δεύτερο είναι ο ηλεκτρονικός υπολογιστής με το απαραίτητο

λογισμικό πρόγραμμα. Το κύριο μέρος αποτελείται από τρία τμήματα

- Το βασικό θάλαμο, που περιέχει τις στήλες ιοντοανταλλαγής των ανιόντων, των κατιόντων και του σεληνίου.
- Τις αντλίες του νερού και της κινητής φάσης.
- Τον ανιχνευτή (αγωγιμόμετρο).

Ο ιοντικός χρωματογράφος του εργαστηρίου Εδαφολογίας μπορεί να προσδιορίσει συγκεντρώσεις σε επίπεδα της τάξης $\mu\text{g.L}^{-1}$ τα παρακάτω ιόντα : λιθίου, νατρίου, αμμώνιου, καλίου, ασβεστίου, μαγνησίου, φθορίου, βρωμίου, χλωρίου, νιτρικά, νιτρώδη, φωσφορικά, θειικά καθώς και διάφορες μορφές του σεληνίου.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι υψηλής καθαρότητας χωρίς άλλες προσμίξεις. Το νερό είναι κι αυτό υψηλής καθαρότητας και παράγεται από την ειδική συσκευή του κατασκευαστικού οίκου USF που υπάρχει στο εργαστήριο εδαφολογίας. Όλα τα όργανα που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας (σιφόνια, ογκομετρικές φιάλες κ.α.) πλένονται με νερό υψηλής καθαρότητας.

Σύμφωνα με τη διεθνή και την ελληνική βιβλιογραφία ο συνδυασμός της στήλης ανταλλαγής ιόντων και της ανίχνευσης της αγωγιμότητας παρουσιάζει τον πιο αξιόπιστο τύπο της ιοντικής χρωματογραφίας.

3.8 Προσδιορισμός των νιτρικών ιόντων με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας

Για τη μέτρηση των νιτρικών ιόντων ακολουθείται η παρασκευή εδαφικού πολτού όπως έχει αναφερθεί παραπάνω. Στη συνέχεια παίρνεται το εκχύλισμα, μετά το πέρας των 24 ωρών, είτε με φυγόκεντρο είτε με αντλία κενού. Στις μετρήσεις που έγιναν το εκχύλισμα προέκυψε με την καθίζηση του χώματος. Ο εδαφικός πολτός προέκυψε με ανάμιξη εδάφους και νερού 1:2. Επίσης η αναλογία εδάφους και νερού μπορεί να είναι 1:1 αλλά και 1:5 (Method of soil Analysis, 1994). Το εκχύλισμα αυτό μπορεί να υποστεί αναλύσεις για τον προσδιορισμό διαφόρων στοιχείων. Χρησιμοποιείται η μέθοδος εκχύλισης του υδατοκορεσμένου εδάφους διότι η μέθοδος αυτή είναι λιγότερο χρονοβόρος και

μικρότερου κόστους. Επίσης δε δημιουργούνται ιδιαίτερα προβλήματα κατά τον προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων με το όργανο της ιοντικής χρωματογραφίας.

Ειδικότερα για τον προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων χρησιμοποιείται κατά κόρον η μέθοδος της εκχύλισης. Για πρώτη φορά αναφέρθηκε ως μέθοδος εκχύλισης των νιτρικών ιόντων και άλλων στοιχείων από τους Bower και Wilcox, (1965). Η αξιοπιστία της μεθόδου στηρίζεται στη μεγάλη διαλυτότητα στο ύδωρ των νιτρικών ιόντων.

Κατόπιν το εκχύλισμα διηθείται, όπως αναφέρουμε παραπάνω, με μεγάλη προσοχή μέχρι διαύγειας του. Στη συνέχεια μεταφέρεται στον ιοντικό χρωματογράφο με αποστειρωμένη σύριγγα των 5mL.

Ο προσδιορισμός γίνεται με τη χρησιμοποίηση της στήλης των ανιόντων τύπου IC Anion Column Metrosep Anion Dual 2, 6.1006.100. Η στήλη περιέχει και προστήλη για τη συγκράτηση στερεών, τύπου PRP-1. Η στήλη αποτελείται από πολυμεθακρυλικό άλας με αμμωνιακές βάσεις.

Ο προσδιορισμός των νιτρικών ιόντων γίνεται με ροή εκλουστικού διαλύματος 0,8 mL.min⁻¹ και με πίεση 37-40 bar. Πολλοί ερευνητές προτείνουν μεγαλύτερες ροές για τον προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων.

Για να μειωθούν τα λάθη κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, τα οποία μπορεί να καταστρέψουν τη στήλη, χρησιμοποιούνται φίλτρα για την εισαγωγή του εκχυλίσματος στον ιοντικό χρωματογράφο. Τα φίλτρα είναι της κατασκευαστικής εταιρίας Millex-GV, έχουν διάμετρο 0,22 μm και αντέχουν σε πίεση μέχρι 5 bar.

Το εκλουστικό διάλυμα (eluent) που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων έχει τη σύσταση:

1,3 mmol.L⁻¹ ανθρακικού νατρίου, υψηλής καθαρότητας + 2mmol.L⁻¹ όξινου ανθρακικού νατρίου.

Το πυκνό εκλουστικό διάλυμα παρασκευάζεται σε ογκομετρική φιάλη των 500 mL. Για την παρασκευή του παίρνονται 8,401 g όξινου ανθρακικού νατρίου και 6,889 g ανθρακικού νατρίου. Για την παρασκευή του εκλουστικού διαλύματος χρησιμοποιείται νερό υψηλής καθαρότητας. Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων πρέπει να είναι ακριβείς γιατί τυχόν λάθη μπορεί να επηρεάσουν την

ομαλή πορεία των μετρήσεων. Το πυκνό εκλουστικό διάλυμα μπορεί να διατηρηθεί στο ψυγείο για μακρό χρονικό διάστημα. Για τις μετρήσεις των νιτρικών ιόντων στον ιοντικό χρωματογράφο χρησιμοποιείται αραιό εκλουστικό διάλυμα. Το αραιό διάλυμα προκύπτει με διάλυση σε υπερκάθαρο νερό 10 mL του πυκνού διαλύματος, σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL. Το αραιό διάλυμα είναι καλό να παρασκευάζεται κάθε φορά που γίνονται μέτρηση νιτρικών ιόντων, για την καλύτερη λειτουργία του ιοντικού χρωματογράφου

Η μέτρηση γίνεται με χημική καταστολή (μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του εκλουστικού διαλύματος) δηλαδή με τη χρησιμοποίηση αραιού διαλύματος θειικού οξέος, έτσι ώστε μετά από αυτή τη διαδικασία το εκλουστικό διάλυμα να έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα 14 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Το διάλυμα του θειικού οξέος παρασκευάζεται σε ογκομετρική φιάλη των 500mL, με διάλυση 0,54 mL πυκνού θειικού οξέος σε υπερκάθαρο νερό. Η παρασκευή του αραιού διαλύματος του θειικού οξέος πρέπει να γίνεται με μεγάλη προσοχή, γιατί η συγκεντρωσή του επηρεάζει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του εκλουστικού διαλύματος, άρα και τις μετρήσεις.

Ένα άλλο εκχυλιστικό διάλυμα για την παραλαβή των νιτρικών ιόντων είναι αυτό του KCl ,(Bremner ,1965) . Σ'αυτό το εκχύλισμα μπορεί να γίνει προσδιορισμός των νιτρικών ιόντων με τη χρησιμοποίηση του ιοντικού χρωματογράφου. Το πρόβλημα που πρέπει να ξεπεραστεί είναι η μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων χλωρίου. Επειδή τα ιόντα χλωρίου βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις παρεμποδίζουν την ανάπτυξη της κορυφής των νιτρικών ιόντων, εμφανίζεται δηλαδή κορυφή με μεγάλο επίπεδο και καλύπτει την κορυφή των νιτρικών ιόντων. Για να αποφευχθεί αυτό το φαινόμενο χρησιμοποιούνται φίλτρα κατακράτησης των ιόντων χλωρίου ή γίνονται κατάλληλες αραιώσεις των δειγμάτων με υπερκάθαρο ύδωρ.

Διαδικασία προσδιορισμού των νιτρικών ιόντων

Για τη μέτρηση των νιτρικών ιόντων με τον ιοντικό χρωματογράφο, δημιουργήθηκε η καμπύλη αναφοράς, σύμφωνα με την οποία προσδιορίσθηκε η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων.

Για τη δημιουργία της καμπύλης αναφοράς παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα νιτρικών ιόντων (standards). Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL, με διάλυση πυκνού πρότυπου διαλύματος νιτρικών ιόντων σε εκλουστικό διάλυμα. Το πυκνό πρότυπο διάλυμα των νιτρικών ιόντων ήταν συγκέντρωσης 1000 ppm. Στις μετρήσεις των νιτρικών ιόντων των εδαφικών δειγμάτων του νομού Καρδίτσας χρησιμοποιήθηκαν τρία standards με συγκεντρώσεις 2ppm, 5ppm και 10ppm.

Τα πρότυπα διαλύματα εισαχθήκανε στον ιοντικό χρωματογράφο προκειμένου να ληφθούν τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα και να κατασκευαστεί η πρότυπη καμπύλη. Ο χρόνος κατακράτησης των νιτρικών ιόντων στο χρωματογράφο είναι τα 10,5 λεπτά. Ανάλογα με τον αριθμό και το είδος των δειγμάτων που αναλύονται ο χρόνος αυτός μεγαλώνει κατά 1-1,5 λεπτά της ώρας. Στη συνέχεια ορίστηκε η κορυφή των νιτρικών ιόντων σε κάθε χρωματογράφημα και καταγράφηκε η συγκέντρωση κάθε πρότυπου διαλύματος, ώστε να αντιστοιχήσει το λογισμικό πρόγραμμα του ιοντικού χρωματογράφου τις συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων του κάθε standard με τις αντίστοιχες κορυφές. Κατόπιν συνδυάστηκαν όλα τα χρωματογραφήματα, με τη βοήθεια του λογισμικού προγράμματος και δημιουργήθηκε η πρότυπη γραφική παράσταση, η οποία είναι της μορφής $y=ax$. Ο ιοντικός χρωματογράφος προσδιόρισε τα νιτρικά ιόντα σύμφωνα με τη γραφική παράσταση που δημιουργήθηκε με τη μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων.

Τα διηθήματα των εδαφικών δειγμάτων όπως λήφθηκαν παραπάνω εισαχθήκανε στον ιοντικό χρωματογράφο αφού πρώτα αραιώθηκαν. Σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL προστέθηκε 1 mL του εδαφικού εκχυλίσματος και ακολούθησε αραιώση μέχρι του όγκου των 25 mL με το διάλυμα της κινητής φάσης. Οι μετρήσεις που ελήφθησαν από τον ιοντικό χρωματογράφο αντιστοιχούσαν στο αραιωμένο εδαφικό εκχύλισμα.

Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων του εδάφους υπολογίζεται ως εξής :

Η τιμή που ελήφθη από τον ιοντικό χρωματογράφο ήταν για το αραιωμένο εδαφικό εκχύλισμα. Έτσι για το εδαφικό εκχύλισμα ήταν η τιμή αυτή επί 25. Για παράδειγμα εάν η τιμή στο αραιωμένο εδαφικό εκχύλισμα ήταν $0,013 \text{ mg L}^{-1}$, τότε στο εδαφικό εκχύλισμα θα ήταν $0,325 \text{ mg L}^{-1}$ νιτρικών ιόντων. Η τιμή

αυτή αντιστοιχούσε σε 1000 mL νερού και στη συνέχεια έγινε αναγωγή στο νερό της πάστας, που ήταν τα 20 mL νερού που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία της πάστας, συν το νερό του εδάφους, δηλαδή της υγρασίας. Αν η εδαφική υγρασία ήταν 4.5% δηλαδή 0.45 mL νερού στο εδαφικό δείγμα συν τα 20 mL της πάστας, σύνολο 20.45 mL νερού, στα οποία η μάζα ήταν 0.006 mg. Αυτή η μάζα των νιτρικών ιόντων αντιστοιχεί στην ποσότητα του ξηρού εδάφους του δείγματος. Δηλαδή τα 0,006 mg νιτρικών ιόντων αντιστοιχούσαν σε 9.55 gr. ξηρού εδάφους, στα 1000 g ξηρού εδάφους ήταν 0.62 mg νιτρικών ιόντων. Αυτή ήταν η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο εδαφικό δείγμα.

Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων των εδαφικών δειγμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 1 του παραρτήματος

Διαδικασία προσδιορισμού των νιτρωδών ιόντων.

Για τη μέτρηση των νιτρωδών ιόντων με τον ιοντικό χρωματογράφο, δημιουργήθηκε η καμπύλη αναφοράς, σύμφωνα με την οποία προσδιορίσθηκε η συγκέντρωση των νιτρωδών ιόντων.

Για τη δημιουργία της καμπύλης αναφοράς παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα νιτρικών ιόντων (standards). Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάσθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL, με διάλυση πυκνού πρότυπου διαλύματος νιτρωδών ιόντων σε εκλουστικό διάλυμα (eluent). Το πυκνό πρότυπο διάλυμα των νιτρωδών ιόντων ήταν συγκέντρωσης 1000 ppm. Στις μετρήσεις των νιτρωδών ιόντων των εδαφικών δειγμάτων του νομού Καρδίτσας χρησιμοποιήθηκαν τρία πρότυπα διαλύματα με συγκεντρώσεις 1ppm, 2 ppm και 5 ppm.

Τα πρότυπα διαλύματα εισαχθήκανε στον ιοντικό χρωματογράφο προκειμένου να ληφθούν τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα και να κατασκευαστεί η πρότυπη καμπύλη. Ο χρόνος κατακράτησης των νιτρικών ιόντων στο χρωματογράφο είναι τα 10,5 λεπτά. Ανάλογα με τον αριθμό και το είδος των δειγμάτων που αναλύονται ο χρόνος αυτός μεγαλώνει κατά 1-1,5 λεπτά της ώρας. Στη συνέχεια ορίστηκε η κορυφή των νιτρωδών ιόντων σε κάθε χρωματογράφημα και καταγράφηκε η συγκέντρωση κάθε πρότυπου διαλύματος, ώστε να αντιστοιχήσει το λογισμικό πρόγραμμα του ιοντικού χρωματογράφου τις συγκεντρώσεις των νιτρωδών ιόντων του κάθε standard με τις αντίστοιχες κορυφές.

Κατόπιν συνδυάστηκαν όλα τα χρωματογραφήματα, με τη βοήθεια του λογισμικού προγράμματος και δημιουργήθηκε η πρότυπη γραφική παράσταση, η οποία είναι της μορφής $y=ax$. Ο ιοντικός χρωματογράφος προσδιόρισε τα νιτρώδη ιόντα σύμφωνα με τη γραφική παράσταση που δημιουργήθηκε με τη μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων.

Τα διηθήματα των εδαφικών δειγμάτων όπως λήφθηκαν παραπάνω εισαχθήκανε στον ιοντικό χρωματογράφο αφού πρώτα αραιώθηκαν. Σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL προστέθηκε 1 mL του εδαφικού εκχύλισματος και ακολούθησε αραιώση μέχρι του όγκου των 25 mL με το διάλυμα της κινητής φάσης. Οι μετρήσεις που ελήφθησαν από τον ιοντικό χρωματογράφο αντιστοιχούσαν στο αραιωμένο εδαφικό εκχύλισμα.

Η συγκέντρωση των νιτρωδών ιόντων του εδάφους υπολογίζεται ως εξής :

Η τιμή που ελήφθη από τον ιοντικό χρωματογράφο ήταν για το αραιωμένο εδαφικό εκχύλισμα. Έτσι για το εδαφικό εκχύλισμα ήταν η τιμή αυτή επί 25. Για παράδειγμα εάν η τιμή στο αραιωμένο εδαφικό εκχύλισμα του ιοντικού χρωματογράφου ήταν $0,003 \text{ mgL}^{-1}$, τότε για το εδαφικό εκχύλισμα θα ήταν $0,075 \text{ mg L}^{-1}$ νιτρωδών ιόντων. Η τιμή αυτή αντιστοιχούσε σε 1000 mL νερού και στη συνέχεια έγινε αναγωγή στο νερό της πάστας, που ήταν τα 20 mL νερού που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία της πάστας, συν το νερό του εδάφους, δηλαδή της υγρασίας. Αν η εδαφική υγρασία ήταν 4.5% δηλαδή 0.45 mL νερού στο εδαφικό δείγμα συν τα 20 mL της πάστας, σύνολο 20.45 mL νερού, στα οποία η μάζα των νιτρωδών ιόντων ήταν 0.0015 mg. Αυτή η μάζα των νιτρωδών ιόντων αντιστοιχεί στην ποσότητα του ξηρού εδάφους του δείγματος. Δηλαδή τα 0,0015 mg νιτρωδών ιόντων αντιστοιχούσαν σε 9.55 gr. ξηρού εδάφους, στα 1000 g ξηρού εδάφους ήταν 0.15 mg νιτρωδών ιόντων. Αυτή ήταν η συγκέντρωση των νιτρωδών ιόντων στο εδαφικό δείγμα.

Οι συγκεντρώσεις των νιτρωδών ιόντων των εδαφικών δειγμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 1 του παραρτήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον πίνακα 2 παρουσιάζεται η κατάταξη των δειγμάτων εδάφους που μελετήθηκαν με βάση την τιμή του pH αυτών (MAFF, 1988; Rowell, 1995) .

Πίνακας 2.Κατάταξη των εδαφών σε αναλογία με την τιμή του pH του εδάφους (n=100)

pH	Κατηγορία εδαφών	%ποσοστό των δειγμάτων
<5	Πολύ ισχυρώς όξινα	23
5,1-5,8	Ισχυρώς όξινα	14
5,9-6,5	Μετρίως όξινα	26
6,6-7,5	Ουδέτερα	37
>7,5	Ελαφρώς αλκαλικά	0

Από την περιοχή του Καρποχωρίου ελήφθησαν 29 εδαφικά δείγματα. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων, του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της οργανικής ουσίας, καθώς επίσης και οι μέσοι όροι της οργανικής ουσία και των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων. Η τιμή του pH κυμαίνεται από 4,9 μέχρι 7,4. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα έχει μέγιστη τιμή 892 $\mu\text{S}/\text{cm}$ και ελάχιστη 177 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Η οργανική ουσία έχει μέγιστη τιμή 1,8%, ελάχιστη τιμή 1,3% και μέση τιμή 1,5%. Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων κυμάνθηκε από 2,5 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους μέχρι 334,8 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων είναι 86,6 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους. Η συγκέντρωση των νιτρωδών ιόντων κυμάνθηκε από 0,5 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους μέχρι 28,5 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους. Η μέση τιμή των νιτρωδών ιόντων είναι 5,4 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους.



Πίνακας 3. Χημικές ιδιότητες και συγκεντρώσεις NO₃⁻ και NO₂⁻ σε εδάφη της κοινότητας Καρποχωρίου (n=29)

	pH	Ηλ.Αγωγιμότητα	Οργανική	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻
	(1:2)	(μS/cm)	ουσία%	mg kg ⁻¹ ξηρού εδάφους	
Μέγιστη τιμή	7,4	892	1,8	334,8	28,5
Ελάχιστη τιμή	4,9	177	1,3	2,5	0,5
Μέση τιμή			1,5	86,6	5,4

Από την περιοχή του Ζαΐμιου ελήφθησαν 9 εδαφικά δείγματα. Στον πίνακα 4 παρουσιάζονται οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων, του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της οργανικής ουσίας, καθώς επίσης και οι μέσοι όροι της οργανικής ουσία και των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων. Η τιμή του pH κυμαίνεται από 4,1 μέχρι 6,6. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα έχει μέγιστη τιμή 578 μS/cm και ελάχιστη 200 μS/cm. Η οργανική ουσία έχει μέγιστη τιμή 1,3%, ελάχιστη τιμή 1,3% και μέση τιμή 1,3%. Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων κυμάνθηκε από 2,1 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους μέχρι 279,2 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων είναι 107,8 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Η συγκέντρωση των νιτρωδών ιόντων κυμάνθηκε από 0,3 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους μέχρι 3,7 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Η μέση τιμή των νιτρωδών ιόντων είναι 1,5 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους.

Πίνακας 4. Χημικές ιδιότητες και συγκεντρώσεις NO₃⁻ και NO₂⁻ σε εδάφη της κοινότητας Ζαΐμι (n=9)

	pH	Ηλ.Αγωγιμότητα	Οργανική	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻
	(1:2)	(μS/cm)	ουσία%	mg kg ⁻¹ ξηρού εδάφους	
Μέγιστη τιμή	6,6	578	1,3	279,2	3,7
Ελάχιστη τιμή	4,1	200	1,3	2,1	0,3
Μέση τιμή			1,3	107,8	1,5

Από την περιοχή Καλλιφωνίου ελήφθησαν 17 εδαφικά δείγματα. Στον πίνακα 5 παρουσιάζονται οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων, του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της οργανικής ουσίας, καθώς επίσης και οι μέσοι όροι της οργανικής ουσία και των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων. Η τιμή του pH κυμαίνεται από 3,8 μέχρι 6,1. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα έχει μέγιστη τιμή 726

μS/cm και ελάχιστη 103 μS/cm. Η οργανική ουσία έχει μέγιστη τιμή 1,4%, ελάχιστη τιμή 1,4% και μέση τιμή 1,4%. Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων κυμάνθηκε από 3,0 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους μέχρι 318,5 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων είναι 93,4 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Η συγκέντρωση των νιτρωδών ιόντων κυμάνθηκε από 0,5 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους μέχρι 15,3 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Η μέση τιμή των νιτρωδών ιόντων είναι 4,5 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους.

Πίνακας 5. Χημικές ιδιότητες και συγκεντρώσεις NO₃⁻ και NO₂⁻ σε εδάφη της κοινότητας Καλλιφωνίου (n=17)

	pH	Ηλ.Αγωγιμότητα	Οργανική	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻
	(1:2)	(μS/cm)	ουσία%	mg kg ⁻¹ ξηρού εδάφους	
Μέγιστη τιμή	6,1	726	1,4	318,5	15,3
Ελάχιστη τιμή	3,8	103	1,4	3,0	0,5
Μέση τιμή			1,4	93,4	4,5

Από την περιοχή της Αμπέλου ελήφθησαν 24 εδαφικά δείγματα. Στον πίνακα 6 παρουσιάζονται οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων, του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της οργανικής ουσίας, καθώς επίσης και οι μέσοι όροι της οργανικής ουσία και των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων. Η τιμή του pH κυμαίνεται από 5,6 μέχρι 7,5. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα έχει μέγιστη τιμή 902 μS/cm και ελάχιστη 177 μS/cm. Η οργανική ουσία έχει μέγιστη τιμή 1,9%, ελάχιστη τιμή 1,1% και μέση τιμή 1,2%. Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων κυμάνθηκε από 3,6 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους μέχρι 276,6 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων είναι 46,7 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Η συγκέντρωση των νιτρωδών ιόντων κυμάνθηκε από 0,3 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους μέχρι 33,8 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Η μέση τιμή των νιτρωδών ιόντων είναι 3,9 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους.

Πίνακας 6. Χημικές ιδιότητες και συγκεντρώσεις NO₃⁻ και NO₂⁻ σε εδάφη της κοινότητας Άμπελος (n=24)

	pH	Ηλ.Αγωγιμότητα	Οργανική	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻
	(1:2)	(μS/cm)	ουσία%	mg kg ⁻¹ ξηρού εδάφους	
Μέγιστη τιμή	7,5	902	1,9	276,6	33,8
Ελάχιστη τιμή	5,6	177	1,1	3,6	0,3
Μέση τιμή			1,2	46,7	3,9

Από την περιοχή του Δασοχωρίου ελήφθησαν 5 εδαφικά δείγματα. Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων, του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της οργανικής ουσίας, καθώς επίσης και οι μέσοι όροι της οργανικής ουσία και των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων. Η τιμή του pH κυμαίνεται από 6,7 μέχρι 7,4. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα έχει μέγιστη τιμή 498 $\mu\text{S/cm}$ και ελάχιστη 245 $\mu\text{S/cm}$. Η οργανική ουσία έχει μέγιστη τιμή 1,3%, ελάχιστη τιμή 1,3% και μέση τιμή 1,3%. Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων κυμάνθηκε από 3,1 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους μέχρι 137,5 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων είναι 42,2 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους. Η συγκέντρωση των νιτρωδών ιόντων κυμάνθηκε από 0,7 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους μέχρι 7,1 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους. Η μέση τιμή των νιτρωδών ιόντων είναι 4,1 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους.

Πίνακας 7. Χημικές ιδιότητες και συγκεντρώσεις NO_3^- και NO_2^- σε εδάφη της κοινότητας Δασοχωρίου (n=5)

	pH	Ηλ.Αγωγιμότητα	Οργανική	NO_3^-	NO_2^-
	(1:2)	($\mu\text{S/cm}$)	ουσία%	mg kg^{-1} ξηρού εδάφους	
Μέγιστη τιμή	7,4	498	1,3	137,5	7,1
Ελάχιστη τιμή	6,7	245	1,3	3,1	0,7
Μέση τιμή			1,3	42,2	4,1

Από την περιοχή του Φράγκου ελήφθησαν 2 εδαφικά δείγματα. Στον πίνακα 8 παρουσιάζονται οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων, του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της οργανικής ουσίας, καθώς επίσης και οι μέσοι όροι της οργανικής ουσία και των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων. Η τιμή του pH κυμαίνεται από 4,6 μέχρι 6,9. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα έχει μέγιστη τιμή 240 $\mu\text{S/cm}$ και ελάχιστη 201 $\mu\text{S/cm}$. Η οργανική ουσία έχει μέγιστη τιμή 1,5%, ελάχιστη τιμή 1,5% και μέση τιμή 1,5%. Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων κυμάνθηκε από 7,3 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους μέχρι 41,2 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων είναι 24,2 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους. Η συγκέντρωση των νιτρωδών ιόντων κυμάνθηκε από 1,3 mg kg^{-1}

ξηρού εδάφους μέχρι 2,5 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων είναι 1,9 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους.

Πίνακας 8. Χημικές ιδιότητες και συγκεντρώσεις NO⁻₃ και NO⁻₂ σε εδάφη της κοινότητας Φράγκου (n=2)

	pH	Ηλ.Αγωγιμότητα	Οργανική	NO ⁻ ₃	NO ⁻ ₂
	(1:2)	(μS/cm)	ουσία%	mg kg ⁻¹ ξηρού εδάφους	
Μέγιστη τιμή	6,9	240	1,5	41,2	2,5
Ελάχιστη τιμή	4,6	201	1,5	7,3	1,3
Μέση τιμή	—	—	1,5	24,2	1,9

Από την περιοχή της Μητρόπολης ελήφθησαν 8 εδαφικά δείγματα. Στον πίνακα 9 παρουσιάζονται οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρικών ιόντων, του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της οργανικής ουσίας, καθώς επίσης και οι μέσοι όροι της οργανικής ουσία και των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρικών ιόντων. Η τιμή του pH κυμαίνεται από 4,9 μέχρι 6,5. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα έχει μέγιστη τιμή 542 μS/cm και ελάχιστη 168 μS/cm. Η οργανική ουσία έχει μέγιστη τιμή 1,5%, ελάχιστη τιμή 1,5% και μέση τιμή 1,5%. Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων κυμάνθηκε από 2,2 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους μέχρι 36,1 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων είναι 13,2 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων κυμάνθηκε από 0,3 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους μέχρι 10 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων είναι 3,0 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους.

Πίνακας 9. Χημικές ιδιότητες και συγκεντρώσεις NO⁻₃ και NO⁻₂ σε εδάφη της κοινότητας Μητρόπολης (n=8)

	pH	Ηλ.Αγωγιμότητα	Οργανική	NO ⁻ ₃	NO ⁻ ₂
	(1:2)	(μS/cm)	ουσία%	mg kg ⁻¹ ξηρού εδάφους	
Μέγιστη τιμή	6,5	542	1,5	36,1	10,0
Ελάχιστη τιμή	4,9	168	1,5	2,2	0,3
Μέση τιμή	—	—	1,5	13,2	3,0

Από τους παραπάνω πίνακες προκύπτει ότι οι μεγαλύτερες μέσες συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων, παρατηρήθηκαν στις κοινότητες Καρποχωρίου (86,6 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους), Ζαϊμίου

(107,8 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους) και Καλλιφωνίου (93,4 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους). Οι δε μικρότερες μέσες συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων, παρατηρήθηκαν στις κοινότητες Αμπέλου (46,7 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους), Δασοχωρίου (42,2 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους), Φράγκου (24,2 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους) και Μητρόπολης (13,2 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους).

Σχετικά με τις συγκεντρώσεις των νιτρωδών ιόντων, οι μέγιστες τιμές παρατηρήθηκαν στις κοινότητες Καρποχωρίου (5,4 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους), Καλλιφωνίου (4,5 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους), Αμπέλου (3,9 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους) και Δασοχωρίου (4,1 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους). Οι μικρότερες μέσες συγκεντρώσεις των νιτρωδών ιόντων παρατηρήθηκαν στις κοινότητες Ζαϊμίου (1,5 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους), Φράγκου (1,9 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους) και Μητρόπολης (3,0 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους).

Στον πίνακα 10 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των εδαφικών δειγμάτων του νομού Καρδίτσας. Καταγράφονται οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων, του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της οργανικής ουσίας, καθώς επίσης και οι μέσοι όροι της οργανικής ουσία και των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων.

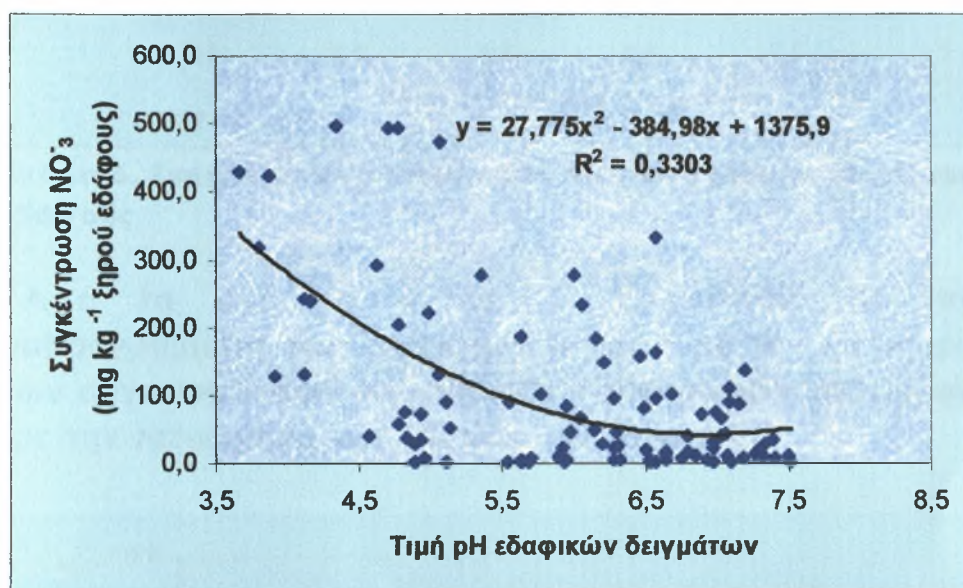
Πίνακας 10. Χημικές ιδιότητες και συγκεντρώσεις NO₃⁻ και NO₂⁻ σε εδάφη του νομού Καρδίτσας (n=100)

	pH	Ηλ.Αγωγιμότητα	Οργανική	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻
	(1:2)	(μS/cm)	ουσία%	mg kg ⁻¹ ξηρού εδάφους	
Μέγιστη τιμή	7,5	902	1,9	334,8	33,8
Ελάχιστη τιμή	3,7	103	1,1	2,1	0,3
Μέση τιμή			1,4	69,8	4,2

Στις περιοχές όπου παρουσιάζονται υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών και νιτρωδών ιόντων είναι πολύ πιθανός ο κίνδυνος ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα, λόγω της έκπλυσης των ιόντων αυτών στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατανομής. Αυτό το γεγονός μπορεί να έχει σοβαρές συνέπειες στο περιβάλλον και στην υγεία του ανθρώπου. Οι μεγάλες συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων στα νερά αποτελούν την κύρια αιτία δημιουργίας του φαινομένου του ευτροφισμού, ο οποίος διαταράσσει σε μεγάλο βαθμό την οικολογική ισορροπία των υδάτινων οικοσυστημάτων. Η χρόνια έκθεση του οργανισμού

του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων στο διαιτολόγιο θεωρήθηκε ως πιθανό αίτιο του γαστρο-εντερικού καρκίνου. Ακόμη υπάρχει κίνδυνος μεθαιμογλουβιταιμίας, δηλαδή συνδρόμου της κυάνωσης των βρεφών. Επίσης η χρόνια έκθεση του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις νιτρωδών ιόντων στο διαιτολόγιο θεωρείται ως πιθανή αιτία καρκίνου.

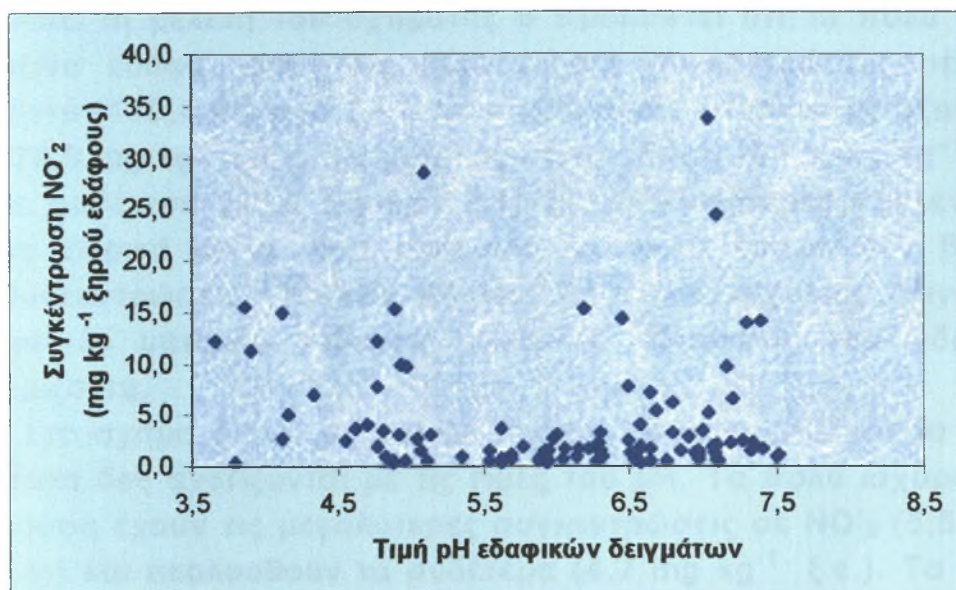
Στο σχήμα 4 και 5 παρουσιάζεται η συσχέτιση των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων με τις τιμές του pH των εδαφικών δειγμάτων.



Σχήμα 4. Συσχέτιση συγκεντρώσεων NO_3^- σε σχέση με το pH του εδάφους

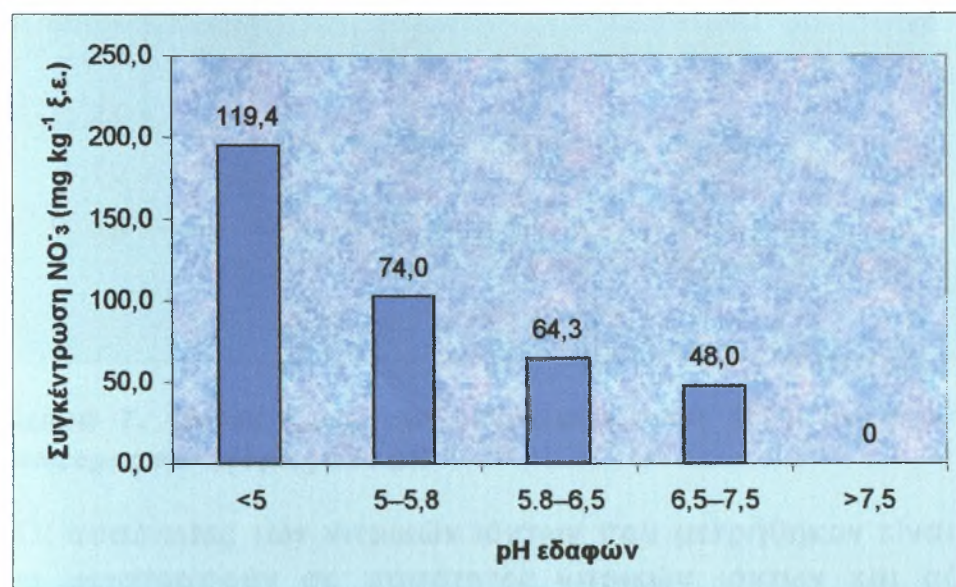
Στο σχήμα 4, οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων παρουσιάζουν μια εκθετική μείωση με την αύξηση των τιμών του pH του εδάφους. Αυτή η εκθετική μείωση εκφράζεται από μια δευτεροβάθμια εξίσωση και έχει $R^2=0.33$.

Αντίθετα οι συγκεντρώσεις των νιτρωδών ιόντων δεν παρουσιάζουν ομαλή κατανομή και δεν μπορούν να εκφραστούν με μια δευτεροβάθμια εξίσωση, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.



Σχήμα 5. Συσχέτιση συγκεντρώσεων NO_2^- σε σχέση με το pH του εδάφους

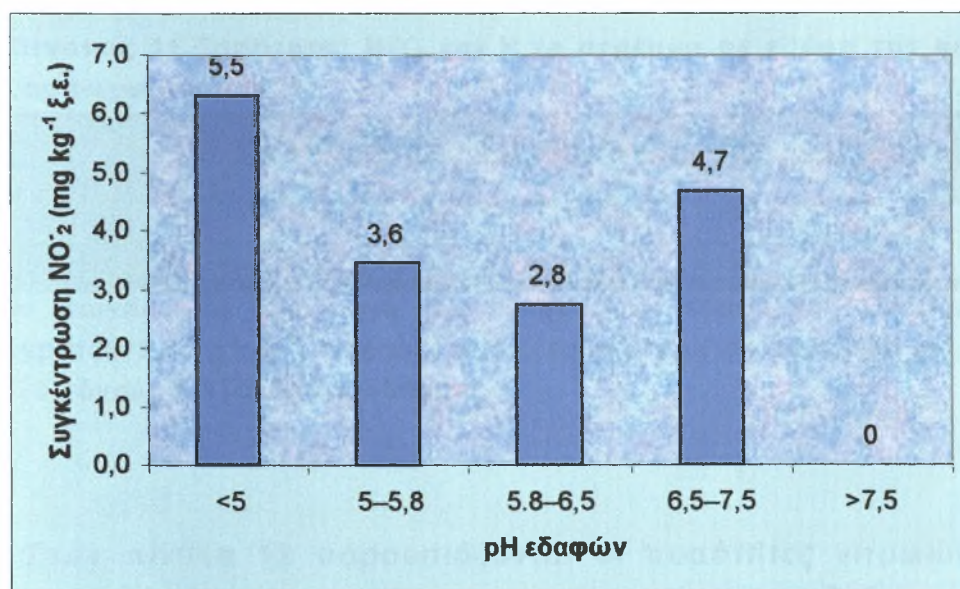
Από τα σχήματα 4 και 5 προκύπτουν τα παρακάτω ραβδογράμματα των σχημάτων 6 και 7 με την κατηγοριοποίηση των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων, σύμφωνα με την ταξινόμηση των εδαφών του πίνακα 2.



Σχήμα 6. Μέσες τιμές των συγκεντρώσεων NO_3^- σε σχέση με τις διάφορες κατηγορίες του pH

Από τη μελέτη του σχήματος 6 προκύπτει ότι τα πολύ ισχυρώς όξινα εδάφη έχουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε νιτρικά ιόντα ($119,4 \text{ mg kg}^{-1} \text{ ξ.ε.}$) και ακολουθούν τα ισχυρώς όξινα εδάφη ($74,0 \text{ mg kg}^{-1} \text{ ξ.ε.}$). Τα μετρίως όξινα εδάφη ($64,3 \text{ mg kg}^{-1} \text{ ξ.ε.}$) και τα ουδέτερα ($48,0 \text{ mg kg}^{-1} \text{ ξ.ε.}$) έχουν μικρότερες συγκεντρώσεις σε νιτρικά ιόντα. Στα ελαφρώς αλκαλικά εδάφη δεν βρέθηκαν συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων. Έτσι στα ισχυρώς όξινα εδάφη ($\text{pH} < 5$) υπάρχει πιθανώς κίνδυνος ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα.

Στο σχήμα 7 των νιτρώδων ιόντων παρατηρείται ότι τα νιτρώδη ιόντα δεν σχετίζονται με τις τιμές του pH. Τα πολύ ισχυρώς όξινα εδάφη έχουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε NO_2^- ($5,5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ ξ.ε.}$) και ακολουθούν τα ουδέτερα ($4,7 \text{ mg kg}^{-1} \text{ ξ.ε.}$). Τα ισχυρώς όξινα εδάφη ($3,6 \text{ mg kg}^{-1} \text{ ξ.ε.}$) και τα μετρίως όξινα ($2,8 \text{ mg kg}^{-1} \text{ ξ.ε.}$) έχουν μικρότερες συγκεντρώσεις σε νιτρώδη ιόντα



Σχήμα 7. Μέσες τιμές των συγκεντρώσεων NO_2^- σε σχέση με τις διάφορες κατηγορίες του pH

Οι ποσότητες των νιτρικών ιόντων που μετρήθηκαν είναι δυνατόν να μετατραπούν σε ποσότητες νιτρικών ιόντων και αζώτου το στρέμμα ως και σε ποσότητες λιπασμάτων τύπου 21-0-0, προκειμένου να γίνει κατανοητό οι μεγάλες συγκεντρώσεις αζώτου με τη μορφή νιτρικών ιόντων. Αν λάβουμε υπόψη ότι η θειική αμμωνία περιέχει 21 kg N στα 100 kg θειικής αμμωνίας, είναι

δυνατόν να γίνουν οι κατάλληλες μετατροπές της ποσότητα N σε μορφή λιπάσματος 21-0-0 (Πίνακας 20 του παραρτήματος).

Στον πίνακα 11 παρουσιάζονται οι ποσότητες νιτρικών ιόντων και αζώτου το στρέμμα της κοινότητας Καρποχωρίου. Ακόμα παρουσιάζονται οι ποσότητες λιπασμάτων τύπου 21-0-0. Η τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 0,9 kg στρ⁻¹ μέχρι 125,6 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα είναι 32,5 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 0,2 kg στρ⁻¹ μέχρι 28,4 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα είναι 7,3 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα λιπάσματος τύπου 21-0-0 κυμάνθηκε από 135 kg στρ⁻¹ μέχρι 1,0 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή της ποσότητας του λιπάσματος είναι 34,9 kg στρ⁻¹.

Πίνακας 11. Ποσότητες NO₃⁻ και N το στρέμμα σε εδάφη της κοινότητας Καρποχωρίου (n=29)

	NO ₃ ⁻ kg στρ ⁻¹ *	N kg στρ ⁻¹ *	21-0-0 kg στρ ⁻¹
Μέγιστη τιμή	125,6	28,4	135
Ελάχιστη τιμή	0,9	0,2	1,0
Μέση τιμή	32,5	7,3	34,9

*Η φαινομενική πυκνότητα του εδάφους σε εδάφη της Θεσσαλίας είναι περίπου 1,25 g cm⁻¹ εδάφους, οπότε το στρέμμα σε βάθος 30 cm έχει μάζα 375 τόνους ή 375000 kgf εδάφους.

Στον πίνακα 12 παρουσιάζονται οι ποσότητες νιτρικών ιόντων και αζώτου το στρέμμα της κοινότητας Ζαϊμίου. Ακόμα παρουσιάζονται οι ποσότητες λιπασμάτων τύπου 21-0-0. Η τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 0,8 kg στρ⁻¹ μέχρι 104,7 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα είναι 40,4 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 0,2 kg στρ⁻¹ μέχρι 23,6 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα είναι 9,1 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα λιπάσματος τύπου 21-0-0 κυμάνθηκε από 112,6 kg στρ⁻¹ μέχρι 0,8 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή της ποσότητας του λιπάσματος είναι 43,5 kg στρ⁻¹.

Πίνακας 12.Ποσότητες NO₃⁻ και N το στρέμμα σε εδάφη της κοινότητας Ζαΐμιου (n=9)

	NO ₃ kg στρ ⁻¹ *	N kg στρ ⁻¹ *	21-0-0 kg στρ ⁻¹
Μέγιστη τιμή	104,7	23,6	112,6
Ελάχιστη τιμή	0,8	0,2	0,8
Μέση τιμή	40,4	9,1	43,5

*Η φαινομενική πυκνότητα του εδάφους σε εδάφη της Θεσσαλίας είναι περίπου 1,25 g cm⁻¹ εδάφους, οπότε το στρέμμα σε βάθος 30 cm έχει μάζα 375 τόνους ή 375000 kgf εδάφους.

Στον πίνακα 13 παρουσιάζονται οι ποσότητες νιτρικών ιόντων και αζώτου το στρέμμα της κοινότητας Καλλιφωνίου. Ακόμα παρουσιάζονται οι ποσότητες λιπασμάτων τύπου 21-0-0. Η τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 1,1 kg στρ⁻¹ μέχρι 119,4 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα είναι 35 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 27 kg στρ⁻¹ μέχρι 0,3 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα είναι 7,9 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα λιπάσματος τύπου 21-0-0 κυμάνθηκε από 128,4 kg στρ⁻¹ μέχρι 1,2 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή της ποσότητας του λιπάσματος είναι 37,6 kg στρ⁻¹.

Πίνακας 13.Ποσότητες NO₃⁻ και N το στρέμμα σε εδάφη της κοινότητας Καλλιφωνίου (n=17)

	NO ₃ kg στρ ⁻¹ *	N kg στρ ⁻¹ *	21-0-0 kg στρ ⁻¹
Μέγιστη τιμή	119,4	27,0	128,4
Ελάχιστη τιμή	1,1	0,3	1,2
Μέση τιμή	35,0	7,9	37,6

*Η φαινομενική πυκνότητα του εδάφους σε εδάφη της Θεσσαλίας είναι περίπου 1,25 g cm⁻¹ εδάφους, οπότε το στρέμμα σε βάθος 30 cm έχει μάζα 375 τόνους ή 375000 kgf εδάφους.

Στον πίνακα 14 παρουσιάζονται οι ποσότητες νιτρικών ιόντων και αζώτου το στρέμμα της κοινότητας Αμπέλου. Ακόμα παρουσιάζονται οι ποσότητες λιπασμάτων τύπου 21-0-0. Η τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 1,4 kg στρ⁻¹ μέχρι 103,7 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα είναι 17,5 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 23,4 kg στρ⁻¹ μέχρι 0,3 kg στρ⁻¹.

Η μέση τιμή του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα είναι 4 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα λιπάσματος τύπου 21-0-0 κυμάνθηκε από 111,5 kg στρ⁻¹ μέχρι 1,5 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή της ποσότητας του λιπάσματος είναι 18,8 kg στρ⁻¹.

Πίνακας 14.Ποσότητες NO₃⁻ και N το στρέμμα σε εδάφη της κοινότητας Αμπέλου (n=24)

	NO ₃ kg στρ ^{-1*}	N kg στρ ^{-1*}	21-0-0 kg στρ ⁻¹
Μέγιστη τιμή	103,7	23,4	111,5
Ελάχιστη τιμή	1,4	0,3	1,5
Μέση τιμή	17,5	4,0	18,8

*Η φαινομενική πυκνότητα του εδάφους σε εδάφη της Θεσσαλίας είναι περίπου 1,25 g cm⁻¹ εδάφους, οπότε το στρέμμα σε βάθος 30 cm έχει μάζα 375 τόνους ή 375000 kgf εδάφους.

Στον πίνακα 15 παρουσιάζονται οι ποσότητες νιτρικών ιόντων και αζώτου το στρέμμα της κοινότητας Δασοχωρίου. Ακόμα παρουσιάζονται οι ποσότητες λιπασμάτων τύπου 21-0-0. Η τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 1,2 kg στρ⁻¹ μέχρι 51,6 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα είναι 15,8 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 11,6 kg στρ⁻¹ μέχρι 0,3 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα είναι 3,6 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα λιπάσματος τύπου 21-0-0 κυμάνθηκε από 55,5 kg στρ⁻¹ μέχρι 1,3 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή της ποσότητας του λιπάσματος είναι 17,0 kg στρ⁻¹.

Πίνακας 15.Ποσότητες NO₃⁻ και N το στρέμμα σε εδάφη της κοινότητας Δασοχωρίου(n=5)

	NO ₃ kg στρ ^{-1*}	N kg στρ ^{-1*}	21-0-0 kg στρ ⁻¹
Μέγιστη τιμή	51,6	11,6	55,5
Ελάχιστη τιμή	1,2	0,3	1,3
Μέση τιμή	15,8	3,6	17,0

*Η φαινομενική πυκνότητα του εδάφους σε εδάφη της Θεσσαλίας είναι περίπου 1,25 g cm⁻¹ εδάφους, οπότε το στρέμμα σε βάθος 30 cm έχει μάζα 375 τόνους ή 375000 kgf εδάφους.

Στον πίνακα 16 παρουσιάζονται οι ποσότητες νιτρικών ιόντων και αζώτου το στρέμμα της κοινότητας Φράγκου. Ακόμα παρουσιάζονται οι ποσότητες λιπασμάτων τύπου 21-0-0. Η τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 2,7 kg

στρ⁻¹ μέχρι 15,4 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα είναι 9,1 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 3,5 kg στρ⁻¹ μέχρι 0,6 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα είναι 2,1 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα λιπάσματος τύπου 21-0-0 κυμάνθηκε από 16,6 kg στρ⁻¹ μέχρι 2,9 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή της ποσότητας του λιπάσματος είναι 9,8 kg στρ⁻¹.

Πίνακας 16.Ποσότητες NO₃⁻ και N το στρέμμα σε εδάφη της κοινότητας Φράγκου(n=2)

	NO ₃ ⁻ kg στρ ^{-1*}	N kg στρ ^{-1*}	21-0-0 kg στρ ⁻¹
Μέγιστη τιμή	15,4	3,5	16,6
Ελάχιστη τιμή	2,7	0,6	2,9
Μέση τιμή	9,1	2,1	9,8

*Η φαινομενική πυκνότητα του εδάφους σε εδάφη της Θεσσαλίας είναι περίπου 1,25 g cm⁻¹ εδάφους, οπότε το στρέμμα σε βάθος 30 cm έχει μάζα 375 τόνους ή 375000 kgf εδάφους.

Στον πίνακα 17 παρουσιάζονται οι ποσότητες νιτρικών ιόντων και αζώτου το στρέμμα της κοινότητας Μητρόπολης. Ακόμα παρουσιάζονται οι ποσότητες λιπασμάτων τύπου 21-0-0. Η τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 0,8 kg στρ⁻¹ μέχρι 13,5 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα είναι 5,0 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 3,1 kg στρ⁻¹ μέχρι 0,2 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα είναι 1,1 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα λιπάσματος τύπου 21-0-0 κυμάνθηκε από 14,6 kg στρ⁻¹ μέχρι 0,9 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή της ποσότητας του λιπάσματος είναι 5,3 kg στρ⁻¹.

Πίνακας 17.Ποσότητες NO₃⁻ και N το στρέμμα σε εδάφη της κοινότητας Μητρόπολης(n=8)

	NO ₃ ⁻ kg στρ ^{-1*}	N kg στρ ^{-1*}	21-0-0 kg στρ ⁻¹
Μέγιστη τιμή	13,5	3,1	14,6
Ελάχιστη τιμή	0,8	0,2	0,9
Μέση τιμή	5,0	1,1	5,3

*Η φαινομενική πυκνότητα του εδάφους σε εδάφη της Θεσσαλίας είναι περίπου 1,25 g cm⁻¹ εδάφους, οπότε το στρέμμα σε βάθος 30 cm έχει μάζα 375 τόνους ή 375000 kgf εδάφους

Στον πίνακα 18 παρουσιάζονται οι ποσότητες νιτρικών ιόντων και αζώτου το στρέμμα στο νομό Καρδίτσας. Ακόμα παρουσιάζονται οι ποσότητες λιπασμάτων τύπου 21-0-0. Η τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 0,8 kg στρ⁻¹ μέχρι 125,6 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα είναι 26,2 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 0,2 kg στρ⁻¹ μέχρι 28,4 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα είναι 5,9 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα λιπάσματος τύπου 21-0-0 κυμάνθηκε από 0,8 kg στρ⁻¹ μέχρι 135 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή της ποσότητας του λιπάσματος είναι 28,1 kg στρ⁻¹.

Πίνακας 18. Ποσότητες NO₃⁻ και N το στρέμμα σε εδάφη του νομού Καρδίτσας (n=100)

	NO ₃ ⁻ kg στρ ⁻¹ *	N kg στρ ⁻¹ *	21-0-0 kg στρ ⁻¹
Μέγιστη τιμή	125,6	28,4	135,0
Ελάχιστη τιμή	0,8	0,2	0,8
Μέση τιμή	26,2	5,9	28,1

*Η φαινομενική πυκνότητα του εδάφους σε εδάφη της Θεσσαλίας είναι περίπου 1,25 g cm⁻³ εδάφους, οπότε το στρέμμα σε βάθος 30 cm έχει μάζα 375 τόνους ή 375000 kg εδάφους

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Γενικά στις κοινότητες του νομού Καρδίτσας μετρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων με μέση τιμή $69,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ξηρού εδάφους.

Οι μεγαλύτερες μέσες συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων παρατηρήθηκαν στις κοινότητες Ζαϊμίου ($107,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ξηρού εδάφους), Καλλιφωνίου ($93,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ξηρού εδάφους) και Καρποχωρίου ($86,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ξηρού εδάφους). Οι δε μικρότερες μέσες συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων, παρατηρήθηκαν στις κοινότητες Αμπέλου ($46,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ξηρού εδάφους), Δασοχωρίου ($42,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ξηρού εδάφους), Φράγκου ($24,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ξηρού εδάφους) και Μητρόπολης ($13,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ξηρού εδάφους).

Στην κοινότητα Καρποχωρίου η τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από $0,9 \text{ kg στρ}^{-1}$ μέχρι $125,6 \text{ kg στρ}^{-1}$. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα είναι $32,5 \text{ kg στρ}^{-1}$. Η ποσότητα του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από $28,4 \text{ kg στρ}^{-1}$ μέχρι $0,2 \text{ kg στρ}^{-1}$. Η μέση τιμή του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα είναι $7,3 \text{ kg στρ}^{-1}$. Η ποσότητα αζώτου που αντιστοιχεί σε λίπασμα τύπου 21-0-0 κυμάνθηκε από $135 \text{ kg λιπάσματος στρ}^{-1}$ μέχρι $1,0 \text{ kg λιπάσματος στρ}^{-1}$. Η μέση τιμή λιπάσματος 21-0-0 ανέρχεται σε $34,9 \text{ kg λιπάσματος στρ}^{-1}$.

Στην κοινότητα Ζαϊμίου παρατηρήθηκε ότι η τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από $0,8 \text{ kg στρ}^{-1}$ μέχρι $104,7 \text{ kg στρ}^{-1}$. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα είναι $40,4 \text{ kg στρ}^{-1}$. Η ποσότητα του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από $23,6 \text{ kg στρ}^{-1}$ μέχρι $0,2 \text{ kg στρ}^{-1}$. Η μέση τιμή του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα είναι $9,1 \text{ kg στρ}^{-1}$. Η ποσότητα αζώτου που αντιστοιχεί σε λίπασμα τύπου 21-0-0 κυμάνθηκε από $112,6 \text{ kg λιπάσματος στρ}^{-1}$ μέχρι $0,8 \text{ kg λιπάσματος στρ}^{-1}$. Η μέση τιμή λιπάσματος 21-0-0 ανέρχεται σε $43,5 \text{ kg λιπάσματος στρ}^{-1}$.

Στην κοινότητα Καλλιφωνίου παρατηρήθηκε ότι η τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από $1,1 \text{ kg στρ}^{-1}$ μέχρι $119,4 \text{ kg στρ}^{-1}$. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα είναι 35 kg στρ^{-1} . Η ποσότητα του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 27 kg στρ^{-1} μέχρι $0,3 \text{ kg στρ}^{-1}$. Η μέση τιμή του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα είναι $7,9 \text{ kg στρ}^{-1}$. Η

ποσότητα αζώτου που αντιστοιχεί σε λίπασμα τύπου 21-0-0 κυμάνθηκε από 128,4 kg λιπάσματος στρ⁻¹ μέχρι 1,2 kg λιπάσματος στρ⁻¹. Η μέση τιμή λιπάσματος 21-0-0 ανέρχεται σε 37,6 kg λιπάσματος στρ⁻¹.

Στην κοινότητα Άμπελος παρατηρήθηκε ότι η τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 1,4 kg στρ⁻¹ μέχρι 103,7 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα είναι 17,5 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 23,4 kg στρ⁻¹ μέχρι 0,3 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα είναι 4 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα αζώτου που αντιστοιχεί σε λίπασμα τύπου 21-0-0 κυμάνθηκε από 111,5 kg λιπάσματος στρ⁻¹ μέχρι 1,5 kg λιπάσματος στρ⁻¹. Η μέση τιμή λιπάσματος 21-0-0 ανέρχεται σε 18,8 kg λιπάσματος στρ⁻¹.

Στην κοινότητα Δασοχωρίου παρατηρήθηκε ότι η τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 1,2 kg στρ⁻¹ μέχρι 51,6 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα είναι 15,8 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 11,6 kg στρ⁻¹ μέχρι 0,3 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα είναι 3,6 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα αζώτου που αντιστοιχεί σε λίπασμα τύπου 21-0-0 κυμάνθηκε από 55,5 kg λιπάσματος στρ⁻¹ μέχρι 1,3 kg λιπάσματος στρ⁻¹. Η μέση τιμή λιπάσματος 21-0-0 ανέρχεται σε 17,0 kg λιπάσματος στρ⁻¹.

Στην κοινότητα Φράγκου παρατηρήθηκε ότι η τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 2,7 kg στρ⁻¹ μέχρι 15,4 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα είναι 9,1 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 3,5 kg στρ⁻¹ μέχρι 0,6 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα είναι 2,1 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα αζώτου που αντιστοιχεί σε λίπασμα τύπου 21-0-0 κυμάνθηκε από 16,6 kg λιπάσματος στρ⁻¹ μέχρι 2,9 kg λιπάσματος στρ⁻¹. Η μέση τιμή λιπάσματος 21-0-0 ανέρχεται σε 9,8 kg λιπάσματος στρ⁻¹.

Στην κοινότητα Μητρόπολη παρατηρήθηκε ότι η τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 0,8 kg στρ⁻¹ μέχρι 13,5 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα είναι 5,0 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 3,1 kg στρ⁻¹ μέχρι 0,2 kg στρ⁻¹. Η μέση τιμή του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα είναι 1,1 kg στρ⁻¹. Η ποσότητα αζώτου που αντιστοιχεί σε λίπασμα τύπου 21-0-0

κυμάνθηκε από 14,6 kg λιπάσματος στρ⁻¹ μέχρι 0,9 kg λιπάσματος στρ⁻¹. Η μέση τιμή λιπάσματος 21-0-0 ανέρχεται σε 5,3 kg λιπάσματος στρ⁻¹.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Analogides. D. 1983.** Estimating Sugar Beet Response to Fertilizer Nitrogen on the Basic of Soil Nitrogen Indexes. Intern. Inst. For Sugar Beet Research. Proceeding, Brussels. pp. 423-43.
2. **Αναλογίδης, Δ. 1991.** Το $\text{NO}_3\text{-N}$ ως Δείκτης Διαθεσιμότητας Εδαφικού Αζώτου όπως επηρεάζεται από τον Οργανικό Άνθρακα, Ολικό Άζωτο και τη Σχέση C/N του Εδάφους. Πρακτικά, 2^ο Πανελλ. Εδαφολ. Συνέδριο. (Λάρισα 25-27 Νοεμβρ. 1987). Σελ. 131-144.
3. **Adams, F., 1965** Manganese., in Black et al eds. *Methods of Soil Analysis*. Part 2. Agronomy 9: pp 1011-1018. Am. Soc. Of Agron. Inc. Madison. Wis.
4. **Bache, B.W.** The Encyclopaedia of Soil Science. Eds. Fairbridge, R.W. and Finkl, C.W. Dowden, Hutchinson & Ross, Soudsburg, Pa (1979), 487-492.
5. **Barber, T.E., Walker, J.M., and E.H. Vasey., 1963.** Mechanisms of the movement of plant nutrients from the soil and fertilizer to the plant root. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. II. 204-204.
6. **Bockman. O.C., 1994.** Best Agricultural Practice for the Protection of Air. Proceedings No 360. The Fertilizer Society, Peterborough, U.K.
7. **Bodek, I., Lyman, W., Reehl, W.F. and Rosenblatt, D. H. 1988.** Eds. Environmental Inorganic Chemistry. Pergamon Press. New York.
8. **Bouwman, A.F., 1996.** Direct emission of nitrous oxide from agricultural soils. *Nutrient Cycling in Agrosystems* 46: 53-70.
9. **Bowen, H. J. M. 1979.** Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press. London.
10. **Bowen, H. J. M. 1966.** Trace Elements in Biochemistry. Academic Press. London.
11. **Brewer, R.F. 1966.** in H.D. Chapman (ed) Diagnostic Criteria for Plants and Soils, pp. 213-17. University of California. Riverside. USA.
12. **Cole, V., Cerri, C., Minami, K., Mosier, A. And N. Rosenberg, 1996.** Agricultural options for mitigation of greenhouse gas emissions. Pp 745-771 In R.T. Watson et al (eds): Climate Change 1995. Impacts adaptations and mitigations of climate change: Scientific – technical analysis. Cambridge Univ. Press, Cambridge, U.K.
13. **Davis, R. D. 1983.,** in *Heavy Metals in the Environment*. CEP Consultants. Edinburgh. pp 330-337.

14. **Department of the Environment, UK Sewage Sludge Survey.1993.** Final Report. Consultants in Environmental Sciences Ltd. Gateshead.
15. **Ebens, R.J., and H.T Shacklette, 1982.** *Geochemistry of some rocks, mine spoils, stream sediments, soils, plants and waters in the western energy region of the conterminous United State.* U.S. Geol. Surv. Pap. 1237. U.S. Gov. Print Office, Washington, DC.
16. **ECETOC, 1988.** Nitrate and Drinking Water. Techn. Report No. 27. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Brussels.
17. **Friedland, A. J., Jonson, A. H. And Siccama,T. G. 1984.** Water, Air and Soil Pollution. 21. pp 161-170.
18. **Ibekwe, A. M., Angle,J. S., Chaney, R. L. and Van Berkum, P.1998.** Zinc and Cadmium Effects on Rhizobia and White Clover using Chelator-Buffered Nutrient Solution. *Soil Sci.Soc. Am. J.* 62:204-211.
19. **Juergens-Gschwind S., 1989.** Ground water nitrates in other developed countries (Europe)- Relationships to land use patterns. Pp 75-138 in: Follet., RF. (ed). *Nitrogen Management and Ground Water Protection.* Developmants in Agricultural and Management – Forest Ecology 21. Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo.
20. **Κουκουλάκης, Π.Χ., 1995.** Βασικές αρχές της ορθολογικής λίπανσης των καλλιεργιών. *Γεωργία και Κτηνοτροφία*. Τεύχος 9, Δεκέμβριος, 1995, σελ. 43-61. Αφιέρωμα: Λίπανση των καλλιεργειών.
21. **Minar, J. And Z.Lastuvka, 1969.** The dynamics of the accumulation of the nitrogen, phosphorus and potassium in maize and peas in the first growth phaces at constant mineral nutritions. *Biologia Plantarum.* II. 149-157.
22. **Μήτσιος Ι.Κ., 1994.** Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση λιπασμάτων στις καλλιέργειες. Πανεπιστημιακή έκδοση, Βόλος.
23. **Μήτσιος Ι.Κ., 1994** *Εδαφολογική μελέτη και εδαφολογικός χάρτης του αγροκτήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην Περιοχή Βελεστίνου,* Αθήνα 2000. Εκδόσεις Zymel.
24. **Μήτσιος Ι.Κ., Κουκούλακης, Π., Πασχαλίδης, Χ., Γκατζογιάννη, Ε. Μπριασούλης,Ι. Παπαδόπουλος, Αρ. Και Γκέρτσης, Α. 1996.** Ισοζύγιο αζώτου σε καλλιέργεια καλαμποκιού. 6^ο Πανελλήνιο Εδαφολογικό Συνέδριο, Ναύπλιο, 29/5-1/6 1996. Πρακτικά Τομ. Β, 552-563.
25. **Μήτσιος Ι.Κ.,2002.** *Γονιμότητα εδαφών – Θρέψη φυτών.* Πανεπιστημιακή έκδοση, Βόλος.

26. **Nair, P.K.R. and O.Talibudeen, 1973.** Dynamics of K and NO₃ concentrations in the root zone of winter wheat at Broadbalk using specific-ion electrodes. *Journal of Agriculture Science (Camp.)* 81:327-337.
27. **Oliver,M.A.,1997.** Soil and Human Health: A Review. *European Journal of Soil Science.*48.573-592.
- 28.**Olson, R. V. 1965.** Iron., in Black, C. A. Et al, eds. *Methods of Soil Analysis.* Part 2. Agronomy. 9:966-967. Am. Soc. Of Agron. Madison. Wis.
29. **Schlesinger, W.H. and A.E. Hartley, 1992.** Aglobal budget for atmospheric NH₃ .*Biogeochem.* 15: 191-211.
30. **Sillanpaa, M. 1982.** Micronutrients and Nutrient Status of Soil: a Gobar Study. FAO.
31. **Skerman et al.,1958**
32. **Smith, K.A. Mctaggar, I.P. and H. Tsuruta, 1997.** Emission of N₂O and NO associated with nitrogen fertilization in intensive agriculture and the petential for mitigation. *Soil Use and Management*, Vol 13 No 4: (Supplement: Soils and the GreenhouseEffect) pp.246-304.
33. **Soltanpour, P.N., Olsen, S.R., and Goos,R.J. 1982b.** *Effect of nitrogen fertilization on dryland wheat on grain selenium concentration.* *Soil Sci. Soc. Ame. J.* 46:430-433. Soltanpour,P.N. and Schwab, A. P. 1977. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 8. pp195.
34. **Theocharopulos S.P., Karagianni-Christou M., Gatzogianni P., Papadopoulos P., Paschalides C., Dimitropoulos P., Antonacopoulos G., 1989.** An approach to measure nitrate leaching in Kopaidas area in Greece. Preliminary results in: *Management Systems to Reduce Impacts on Nitrates* (ed. German G.C./Elsevier Applied Sciences and C.E.C. London and N.York

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 19. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΚΑΡΔΙΤΣΑΣ

Κωδικοί Δειγμάτων	pH (1:2)	Ηλ. Αγωγιμότητα (μS/cm)	Οργανική Ουσία %	Μηχανική Σύσταση	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻
					mg kg ⁻¹ ξηρού εδάφους	
K1	6,6	635	1,4	CL	334,8	1,9
K2	6,3	267	1,4	CL	47,1	1,6
K3	7,1	448	1,4	CL	12,0	1,4
K4	7,3	282	1,4	CL	13,0	1,6
K5	6,5	416	1,4	CL	82,0	2,5
K6	5,1	337	1,4	CL	130,3	2,8
K7	6,5	337	1,4	CL	159,1	14,3
K8	6,8	297	1,4	CL	8,8	0,6
K9	6,7	258	1,4	CL	101,8	5,5
K10	7,2	456	1,4	L	8,2	2,3
K11	6,2	188	1,4	L	29,4	15,3
K12	7,1	462	1,4	L	92,1	24,4
K13	7,4	177	1,4	L	33,8	14,2
K14	6,6	447	1,4	L	96,1	1,8
K15	5,8	402	1,4	L	102,7	2,0
K16	4,9	892	1,4	L	73,0	3,1
K17	6,6	445	1,4	L	164,7	4,1
K18	5,6	394	1,4	L	89,5	1,5
K19	6,5	378	1,4	L	20,6	1,4
K20	6,3	454	1,8	L	97,9	1,5
K21	7,0	328	1,8	L	23,3	1,5
K22	6,2	518	1,8	L	182,9	1,7
K24	5,1	522	1,8	L	89,8	28,5
K25	7,0	466	1,3	L	67,5	5,2
K26	7,3	331	1,3	L	28,8	2,4
K27	6,0	400	1,3	L	45,5	2,6
K28	6,2	420	1,8	L	149,9	1,7
K29	5,0	679	1,8	L	223,4	9,7
K30	5,9	283	1,8	L	2,5	0,5
K31	4,1	485	1,3	CL	132,8	2,7
K32	6,1	552	1,3	CL	68,1	0,8
K33	4,8	565	1,3	CL	203,9	2,0
K34	5,0	200	1,3	CL	7,4	0,5
K35	5,4	578	1,3	CL	279,2	1,0
K36	6,0	409	1,3	CL	83,9	1,6
K39	6,3	320	1,3	CL	6,3	1,0
K41	5,6	480	1,3	CL	186,9	3,7
K42	6,6	207	1,3	CL	2,1	0,3
K43	4,6	542	1,4	L	292,9	3,7
K44	5,9	245	1,4	L	23,9	1,6
K45	6,0	276	1,4	L	4,5	0,5
K46	5,7	258	1,4	L	9,9	1,1
K47	5,9	282	1,4	L	10,4	0,7
K48	5,5	103	1,4	L	3,0	0,7
K49	4,2	726	1,4	L	239,8	5,1
K50	4,8	517	1,4	L	77,0	3,5
K51	5,1	216	1,4	L	52,5	3,1
K52	5,6	257	1,4	L	5,3	0,9
K53	4,1	527	1,4	L	243,8	15,0
K54	6,1	344	1,4	L	51,1	0,9

ΠΙΝΑΚΑΣ 19.ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΚΑΡΔΙΤΣΑΣ

Κωδικοί Δειγμάτων	PH (1:2)	Ηλ. Αγωγιμότητα (μS/cm)	Οργανική Ουσία %	Μηχανική Σύσταση	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻
					mg kg ⁻¹ ξηρού εδάφους	
K55	4,8	440	1,4	L	58,5	12,2
K56	3,8	591	1,4	L	318,5	0,5
K57	3,9	428	1,4	L	129,6	11,2
K59	4,8	205	1,4	L	37,8	1,0
K60	4,9	291	1,4	L	28,7	15,3
K61	6,5	220	1,1	L	4,0	1,1
K62	7,2	435	1,1	L	88,7	9,8
K63	6,8	398	1,1	L	40,3	3,3
K64	6,9	457	1,1	L	73,0	3,0
K65	7,1	303	1,1	L	43,5	2,0
K66	5,6	452	1,1	L	4,3	0,3
K67	7,3	262	1,1	L	13,4	2,5
K68	6,3	902	1,1	L	24,7	2,3
K69	7,0	537	1,1	L	75,1	3,5
K70	7,1	536	1,1	L	111,1	2,0
K72	6,5	303	1,1	L	7,1	0,8
K73	6,1	543	1,1	L	233,1	1,7
K74	7,0	265	1,1	L	40,7	33,8
K75	6,7	277	1,1	L	4,7	0,6
K76	7,1	263	1,1	L	4,8	0,7
K77	6,9	310	1,1	L	10,7	1,5
K78	6,3	240	1,1	L	5,6	0,6
K79	7,0	323	1,1	L	32,6	1,2
K80	7,1	257	1,3	L	3,6	0,6
K81	7,5	177	1,1	L	4,0	1,1
K82	6,0	681	1,1	L	276,6	3,1
K83	7,3	358	1,1	L	21,9	14,1
K84	7,5	320	1,9	CL	10,6	1,1
K85	6,7	299	1,9	CL	14,8	1,7
K86	6,8	351	1,9	CL	17,8	6,1
K87	7,2	452	1,3	CL	137,5	6,6
K88	6,7	498	1,3	CL	18,4	7,1
K89	7,0	245	1,3	CL	3,1	0,7
K90	7,4	342	1,3	CL	9,7	1,8
K91	4,6	201	1,5	CL	41,2	2,5
K92	6,9	240	1,5	CL	7,3	1,3
K93	6,5	458	1,5	CL	19,7	7,7
K94	6,3	542	1,5	CL	27,0	3,3
K95	5,1	168	1,5	CL	4,1	0,6
K96	5,7	198	1,5	CL	4,3	0,8
K97	4,9	212	1,5	CL	2,2	0,3
K98	4,9	341	1,5	CL	36,1	10,0
K99	5,9	168	1,5	CL	9,7	0,5
K100	4,9	228	1,5	CL	2,7	0,5

Μέγιστη τιμή	7,5	902	1,9	—	334,8	33,8
Ελάχιστη τιμή	3,7	103	1,1	—	2,1	0,3
Μέση τιμή	—	—	1,4	—	69,8	4,2

ΠΙΝΑΚΑΣ 20. ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΝΟ₃⁻ ΚΑΙ Ν ΣΕ ΕΔΑΦΗ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΚΑΡΔΙΤΣΑΣ

ΚΩΔΙΚΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΝΟ ₃ ⁻ kg στρ ⁻¹	N kg στρ ⁻¹	21-0-0 kg στρ ⁻¹
K1	125,6	28,4	135,0
K2	17,7	4,0	19,0
K3	4,5	1,0	4,8
K4	4,9	1,1	5,2
K5	30,7	6,9	33,1
K6	48,9	11,0	52,5
K7	59,7	13,5	64,2
K8	3,3	0,7	3,5
K9	38,2	8,6	41,0
K10	3,1	0,7	3,3
K11	11,0	2,5	11,8
K12	34,5	7,8	37,1
K13	12,7	2,9	13,6
K14	36,0	8,1	38,7
K15	38,5	8,7	41,4
K16	27,4	6,2	29,4
K17	61,7	13,9	66,4
K18	33,6	7,6	36,1
K19	7,7	1,7	8,3
K20	36,7	8,3	39,5
K21	8,7	2,0	9,4
K22	68,6	15,5	73,8
K24	33,7	7,6	36,2
K25	25,3	5,7	27,2
K26	10,8	2,4	11,6
K27	17,0	3,8	18,3
K28	56,2	12,7	60,4
K29	83,8	18,9	90,1
K30	0,9	0,2	1,0
K31	49,8	11,2	53,5
K32	25,6	5,8	27,5
K33	76,5	17,3	82,2
K34	2,8	0,6	3,0
K35	104,7	23,6	112,6
K36	31,5	7,1	33,8
K39	2,4	0,5	2,5
K41	70,1	15,8	75,4
K42	0,8	0,2	0,8
K43	109,8	24,8	118,1
K44	9,0	2,0	9,6
K45	1,7	0,4	1,8
K46	3,7	0,8	4,0
K47	3,9	0,9	4,2
K48	1,1	0,3	1,2
K49	89,9	20,3	96,7
K50	28,9	6,5	31,0
K51	19,7	4,4	21,2
K52	2,0	0,4	2,1
K53	91,4	20,6	98,3

ΠΙΝΑΚΑΣ 20. ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΝΟ₃⁻ ΚΑΙ Ν ΣΕ ΕΔΑΦΗ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΚΑΡΔΙΤΣΑΣ

ΚΩΔΙΚΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΝΟ ₃ ⁻ kg στρ ⁻¹	N kg στρ ⁻¹	21-0-0 kg στρ ⁻¹
K54	19,2	4,3	20,6
K55	21,9	5,0	23,6
K56	119,4	27,0	128,4
K57	48,6	11,0	52,2
K59	14,2	3,2	15,2
K60	10,8	2,4	11,6
K61	1,5	0,3	1,6
K62	33,3	7,5	35,8
K63	15,1	3,4	16,2
K64	27,4	6,2	29,4
K65	16,3	3,7	17,6
K66	1,6	0,4	1,7
K67	5,0	1,1	5,4
K68	9,3	2,1	10,0
K69	28,2	6,4	30,3
K70	41,7	9,4	44,8
K72	2,7	0,6	2,9
K73	87,4	19,7	94,0
K74	15,3	3,4	16,4
K75	1,8	0,4	1,9
K76	1,8	0,4	1,9
K77	4,0	0,9	4,3
K78	2,1	0,5	2,3
K79	12,2	2,8	13,1
K80	1,4	0,3	1,5
K81	1,5	0,3	1,6
K82	103,7	23,4	111,5
K83	8,2	1,9	8,8
K84	4,0	0,9	4,3
K85	5,6	1,3	6,0
K86	6,7	1,5	7,2
K87	51,6	11,6	55,5
K88	6,9	1,6	7,4
K89	1,2	0,3	1,3
K90	3,6	0,8	3,9
K91	15,4	3,5	16,6
K92	2,7	0,6	2,9
K93	7,4	1,7	8,0
K94	10,1	2,3	10,9
K95	1,5	0,3	1,6
K96	1,6	0,4	1,7
K97	0,8	0,2	0,9
K98	13,5	3,1	14,6
K99	3,7	0,8	3,9
K100	1,0	0,2	1,1

Μέγιστη τιμή	125,6	28,4	135,0
Ελάχιστη τιμή	0,8	0,2	0,8
Μέση τιμή	26,2	5,9	28,1

